АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



ТОМ
XXXIII

ВЫПУСК 7 ИЮЛЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1959

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



---

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIII 1959 № 7

# СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ С ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

## IV. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОЛИДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬФУМАРАТА СО СТИРОЛОМ, АКРИЛОНИТРИЛОМ, МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ, ВИНИЛАЦЕТАТОМ

*С. С. Спасский, М. А. Михайлова, А. И. Тарасов, Т. В. Молчанова и М. Е. Матькова*

При изучении реакции сополимеризации поли-1,3-бутиленгликоль-умарата со стиролом [1] было установлено, что константы сополиме-изации полиэфира и стирола значительно отличаются от констант со-олимеризации низкомолекулярных производных малеиновой и фума-овой кислот и стирола. У всех моно- и диэфиров фумаровой и малеино-ой кислот и малеинового ангидрида скорость реакции их радикалов со воим мономером значительно ниже скорости реакции этих радикалов о стиролом. В случае же полиэфира наблюдается обратное явление: корость реакции радикала полиэфира со своим мономером значительно ыше, чем со стиролом. Скорость реакции радикала стирола со своим ономером, как правило, выше при сополимеризации с низкомолекуляр-ными производными фумаровой и малеиновой кислот, чем при сополиме-изации стирола с полиэфиром.

Акрилонитрил при сополимеризации с ненасыщенными полиэфирами акже снижает свою активность по сравнению с его поведением при со-олимеризации с диэфирами фумаровой кислоты [1]. В предыдущей статье [1] было высказано предположение, что это различие в поведении олиэфиров фумаровой кислоты и ее низкомолекулярных производных пределяется стерическими факторами.

Для подтверждения высказанных соображений было целесообразно изучить сополимеризацию полиэфиров и виниловых мономеров различ-ного строения. В данной статье приводятся результаты исследования реакции сополимеризации полидиэтиленгликольфумарата со стиролом, акрилонитрилом, метилметакрилатом, винилацетатом.

### Экспериментальная часть

Методика эксперимента описана ранее [1—3]. Приготовленный поли-фир имел характеристику: кислотное число 28,3, число омыления 598,2, дельный вес 1,308, $n_D^{20}$ 1,5085. Характеристика виниловых мономеров риведена в табл. 1. (стр. 1458)

При изучении сополимеризации поли-1,3-бутиленгликольфумарата и стирола [3] было показано, что растворимая часть реакционной смеси в момент прекращения реакции состоит из непрореагировавших исход-ных компонентов. Аналогичные результаты были получены и для систем, изученных в данной работе.

Константы сополимеризации рассчитывались по интегральному урав-нению Майо Льюиса [4] с учетом непрореагировавших звеньев полиэфи-ра, вошедших в состав сополимера [3]. Количество последних определя-

лось по изменению удельного объема непасыщенных соединений при их полимеризации [2].

В табл. 2 представлены данные опытов, по которым проведен расчет констант сополимеризации.

В табл. 3 приводятся константы сополимеризации изученных систем и относительные скорости реакции радикалов звеньев полиэфира и виниловых мономеров ($1/r_1$).

Из табл. 3 видно, что активность винилпроизводных по отношению к радикалу звена полиэфира растет в данном ряду от стирола к винилацетату, в то время как при сополимеризации виниловых мономеров имеет место обратное явление [5] — наибольшей активностью обладает стирол, наименьшей винилацетат.

Таблица 1

Характеристика виниловых мономеров

| Мономер | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ |
|---|---|---|
| Стирол | 0,9064 | 1,5462 |
| Акрилонитрил | 0,8055 | 1,3910 |
| Метилметакрилат | 0,9340 | 1,4166 |
| Винилацетат | 0,9342 | 1,3958 |

Поведение полиэфирного радикала подтверждает ранее высказанное предположение [1] о возрастании стерических факторов при сополимеризации виниловых мономеров с полиэфирами фумаровой кислоты по сравнению с их поведением с диэфирами этой кислоты. Особенно это характерно для виниловых мономеров, имеющих у двойной связи громоздкие радикалы, как, например, у стирола. Снижают свою активность также мономеры, имеющие сопряженные системы двойных связей.

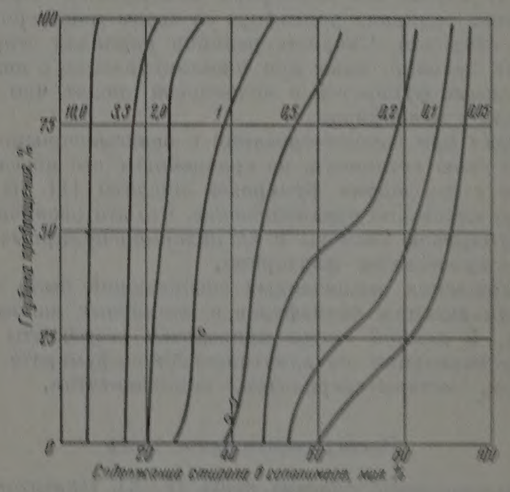



Рис. 1. Диаграмма интегрального состава сополимеров полидиэтиленгликольфумарата и стирола. Цифры на кривых означают содержание в исходной смеси полиэфира в молях на моль стирола. Кружки — экспериментальные точки

Появление дополнительных стерических затруднений при сополимеризации полиэфиров с виниловыми мономерами обусловлено, по-видимому, тем, что радикальный конец образующейся трехмерной молекулы будет экранироваться полиэфирными «подвесками», которые и затрудняют доступ мономеров к радикальному концу растущей молекулы. Стериче-

Таблица 2

**Сополимеризация полидиэтиленгликольфумарата ($M_1$) с виниловыми мономерами ($M_2$) стиролом, акрилонитрилом, метилметакрилатом, винилацетатом**

| | Система | Взято исходных компонентов, моль·$10^2$ | | | Соотношение компонентов $M_1/M_2 \cdot 10^2$ | Выход сополимера, % | Состав сополимеров, моль·$10^2$ | | | Состав реакционной смеси, моль·$10^2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Звеньев полиэфира | | Винилового мономера | | | Звеньев полиэфира | | Винилового мономера | звеньев полиэфира | винилового мономера |
| | | всего | с поправкой на прореагировавшие | | | | всего | в том числе прореагировавших | | | |
| 1 | Полидиэтиленгликольфумарат-акрилонитрил | 2,643 | 0,638 | 2,752 | 23,18 | 11,09 | 0,3038 | 0,073 | 0,268 | 0,565 | 2,484 |
| | | 2,979 | 0,610 | 2,563 | 23,80 | 10,86 | 0,3269 | 0,067 | 0,267 | 0,543 | 2,296 |
| | | 2,001 | 0,486 | 1,593 | 30,51 | 10,38 | 0,2097 | 0,051 | 0,155 | 0,435 | 1,438 |
| | | 2,305 | 0,779 | 3,416 | 22,16 | 10,24 | 0,2049 | 0,069 | 0,272 | 0,710 | 3,144 |
| | | 2,575 | 0,539 | 1,635 | 32,97 | 11,02 | 0,2870 | 0,060 | 0,169 | 0,479 | 1,466 |
| | | 2,469 | 0,671 | 1,772 | 37,86 | 11,07 | 0,2714 | 0,074 | 0,203 | 0,597 | 1,569 |
| | | 1,810 | 0,470 | 0,465 | 1,01 | 9,72 | 0,1776 | 0,046 | 0,039 | 0,424 | 0,426 |
| | | 1,811 | 0,531 | 0,460 | 1,15 | 10,55 | 0,1935 | 0,057 | 0,040 | 0,474 | 0,420 |
| | | 1,133 | 0,290 | 0,571 | 0,508 | 12,09 | 0,1383 | 0,035 | 0,065 | 0,255 | 0,506 |
| 2 | Полидиэтиленгликольфумаратстирол | 2,259 | 0,736 | 2,26 | 32,5 | 8,87 | 0,280 | 0,091 | 0,057 | 0,645 | 2,20 |
| | | 2,352 | 0,668 | 2,35 | 28,42 | 4,73 | 0,148 | 0,042 | 0,046 | 0,626 | 2,30 |
| | | 2,234 | 0,658 | 2,24 | 29,3 | 10,4 | 0,327 | 0,0965 | 0,078 | 0,562 | 2,16 |
| | | 2,639 | 0,676 | 1,32 | 51,2 | 5,0 | 0,156 | 0,040 | 0,024 | 0,636 | 1,20 |
| | | 2,436 | 0,543 | 1,218 | 44,5 | 8,75 | 0,250 | 0,056 | 0,041 | 0,487 | 1,177 |
| | | 2,872 | 0,747 | 0,958 | 77,9 | 21,6 | 0,670 | 0,174 | 0,066 | 0,573 | 0,892 |
| | | 3,255 | 0,934 | 1,085 | 86,0 | 17,6 | 0,627 | 0,178 | 0,092 | 0,756 | 0,993 |
| | | 3,272 | 0,658 | 0,818 | 80,4 | 14,77 | 0,519 | 0,135 | 0,057 | 0,523 | 0,761 |
| 3 | Полидиэтиленгликольфумаратметилметакрилат | 2,279 | 0,434 | 1,513 | 28,35 | 15,2 | 0,2777 | 0,052 | 0,3667 | 0,382 | 1,146 |
| | | 2,50 | 0,282 | 1,645 | 17,13 | 15,5 | 0,329 | 0,037 | 0,3662 | 0,245 | 1,279 |
| | | 0,849 | 0,224 | 0,825 | 27,14 | 10,8 | 0,056 | 0,015 | 0,1573 | 0,209 | 0,668 |
| | | 0,944 | 0,167 | 0,907 | 18,41 | 6,2 | 0,033 | 0,006 | 0,1006 | 0,161 | 0,807 |
| | | 2,464 | 0,894 | 2,367 | 37,62 | 7,5 | 0,108 | 0,038 | 0,3330 | 0,856 | 2,034 |
| 4 | Полидиэтиленгликольфумаратвинилацетат | 1,8900 | 0,3842 | 2,6680 | 14,40 | 14,67 | 0,4074 | 0,0828 | 0,1110 | 0,3014 | 2,5570 |
| | | 2,4920 | 0,6190 | 1,6540 | 37,42 | 30,52 | 0,8477 | 0,2106 | 0,2309 | 0,4084 | 1,4230 |
| | | 1,9810 | 0,5220 | 2,3450 | 22,26 | 14,69 | 0,4061 | 0,1070 | 0,1246 | 0,4150 | 2,2204 |
| | | 1,1620 | 0,2819 | 1,5780 | 17,80 | 10,30 | 0,2815 | 0,0683 | 0,0864 | 0,2137 | 1,4916 |

ские затруднения будут тем больше, чем больше радикал у двойной связи и чем менее гибкой является молекула мономера. Молекулы, имеющие сопряжения двойных связей, будут более жесткими из-за ограниченности внутреннего вращения атомных групп у простой связи находящейся

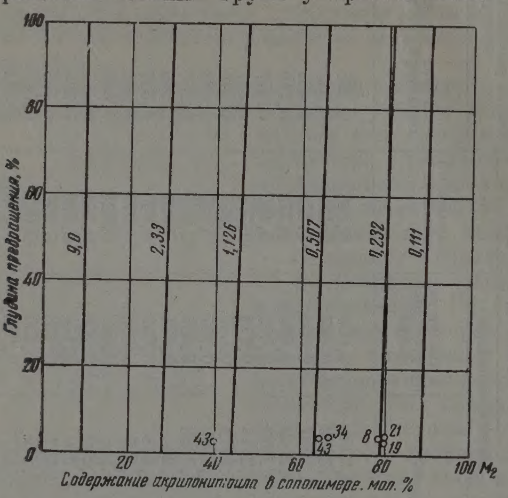



Рис. 2. Диаграмма интегрального состава сополимеров полидиэтиленгликольфумарата и акрилонитрила. Цифры на кривых означают содержание в исходной смеси полиэфира в молях на моль акрилонитрила. Кружки — экспериментальные точки

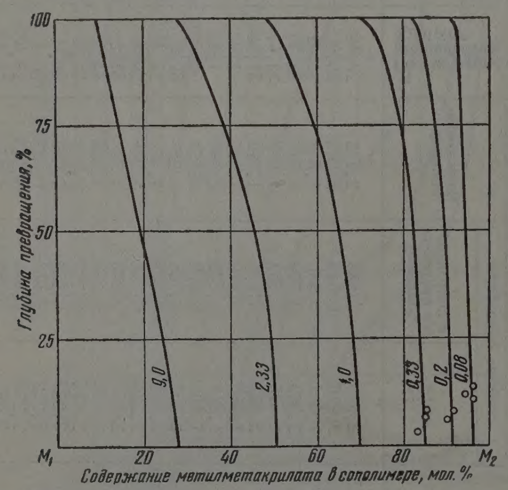



Рис. 3. Диаграмма интегрального состава сополимеров полидиэтиленгликольфумарата и метилметакрилата. Цифры на кривых означают содержание в исходной смеси полиэфира в молях на моль метилметакрилата. Кружки — экспериментальные точки

между двумя двойными [6]. Этим можно объяснить более низкую активность у стирола, акрилонитрила и метилметакрилата по сравнению с винилацетатом, который не имеет заместителей, подобных фенильным, и у него отсутствуют сопряжения двойных связей.

По уравнениям Л. М. Гиндина, А. Д. Абкина и С. С. Медведева [8], по методике, предложенной С. Н. Ушаковым, С. П. Миценгендлером и Б. М. Поляцкиной [9], был проведен расчет интегрального состава сополимеров. Результаты расчета в виде графиков показаны на рис. 1—4.

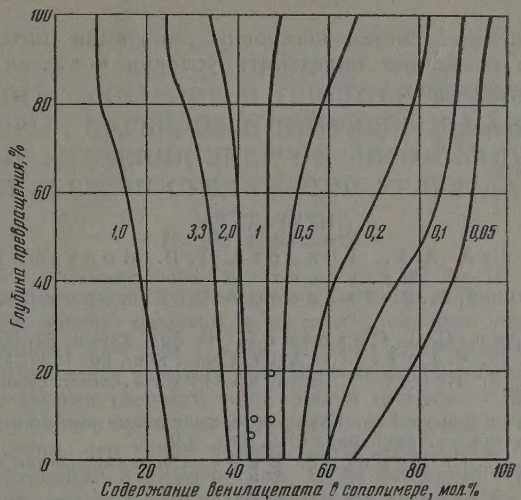



Рис. 4. Диаграмма интегрального состава сополимеров полидиэтиленгликольфумарата и винилацетата. Цифры на кривых означают содержание в исходной смеси полиэфира в молях на моль винилацетата. Кружки — экспериментальные точки

Графики интегрального состава рассчитаны на прореагировавшие двойные связи полиэфира, вошедшего в сополимер. Из графиков состава сополимеров видно, что системы полидиэтиленгликольфумарата со стиролом и метилметакрилатом не дают азеотропов. Винилацетат дает азеотроп при соотношении исходных компонентов 1 : 1, а акрилонитрил — при любых соотношениях. Диаграммы интегрального состава позволяют определять условия получения однородных по составу сополимеров.

Таблица 3

**Константы сополимеризации ($r_1$ и $r_2$) для полидиэтиленгликольфумарата и виниловых мономеров при температуре реакции 60° С**

| Системы | $r_1$ | $1/r_1$ | $r_2$ |
|---|---|---|---|
| Полидиэтиленгликоль — фумаратстирол | 1,46±0,53 | 0,68 | 0,03+0,015 |
| То же — акрилонитрил | 1,06±0,33 | 0,94 | 0,87±0,10 |
| » » — метилметакрилат | 0,25±0,25 | 4,00 | 2,00±0,15 |
| » » — винилацетат | 0,20±0,10 | 5,00 | 0,045±0,015 |

Нанесенные на кривые экспериментальные точки хорошо совпадают с расчетными данными состава сополимеров.

## Выводы

1. Изучена реакция сополимеризации полидиэтиленгликольфумарата со стиролом, акрилонитрилом, метилметакрилатом, винилацетатом и определены для этих систем константы сополимеризации.

2. Показано, что стирол, акрилонитрил, метилметакрилат в реакции с радикалом звена полидиэтиленгликольфумарата снижают свою активность по сравнению с их поведением с радикалами диэфиров фумаровой кислоты, что объясняется появлением дополнительных стерических затруднений.

3. Для изученных систем построены диаграммы интегрального состава, которые позволяют определить условия получения однородных по составу сополимеров.

Уральский филиал
Академии Наук СССР
Свердловск

Поступила
17.III. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Спасский, А. В. Токарев, Т. В. Молчанова, М. А. Михайлова, М. Е. Матькова, Ж. общ. химии.
2. С. С. Спасский, А. И. Тарасов, А. В. Токарев, Ж. физ. химии, 33, 249, 1959.
3. А. В. Токарев, С. С. Спасский, Ж. физ. химии, 33, 554, 1959.
4. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
5. F. R. Mayo, F. M. Lewis, C. Walling, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1529, 1948.
6. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, Изд-во АН СССР, Москва — Ленинград, 1955, стр. 138.
7. Т. Алфрей, Д. Н. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, пер. с англ., М., 1953, стр. 29.
8. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин и С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.
9. С. Н. Ушаков, С. П. Миценгендлер, Б. М. Поляцкина, Сборник «Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений», Изд-во АН СССР, Москва, 1952, стр. 19.

---

## COPOLYMERIZATION OF UNSATURATED POLYESTERS AND VINYL MONOMERS

### IV. COPOLYMERIZATION OF POLYDIETHYLENEGLYCOLFUMARATE AND STYRENE, ACRYLONITRILE, METHYLMETHACRYLATE, VINYLACETATE

*S. S. Spasskiĭ, M. A. Mikhailova, A. I. Tarasov, T. V. Molchanova* and *M. E. Mat'kova* (*Sverdlovsk*)

Summary

In the paper the results are described of an investigation into the copolymerization of polydiethyleneglycolfumarate with styrene, acrylonitrile, methylmethacrylate and vinylacetate. Determinations were made of the copolymerization constants of these mixtures.

It was shown in the study that the activity of styrene, acrylonitrile and methylmethacrylate is less in reactions with a radical of the polyester chain than with radicals of the low molecular monomer, whereas the fumaric bond of the polyester is more active than the fumaric bond of the diesters. These specificities in behavior of the vinyl monomers and of the fumaric bond of the polyesters are explained by steric factors.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 7

# ЭНЕРГИИ АТОМИЗАЦИИ И ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ КАРБИДОВ И НИТРИДОВ И НАИБОЛЕЕ ВЕРОЯТНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ АЗОТА И ЭНЕРГИИ СУБЛИМАЦИИ УГЛЕРОДА

*Б. Ф. Ормонт*

В спектроскопии широко применяется понятие энергия диссоциации молекул, причем обычно имеется в виду образование газа с атомами в основном состоянии при $p = 1$ *атм.* В этом случае оно эквивалентно иногда применяющемуся термину «энергия атомизации» молекул *.

Принятый в теории твердого тела термин «энергия сублимации» простых веществ последнее время иногда заменяется термином «энергия атомизации». Очевидно, что такая замена допустима лишь, если речь идет о процессе образования атомного газа. Если же продукты сублимации, хотя бы частично, вступают во взаимодействие типа $x\,(\mathrm{M}) = \mathrm{M}_x$, энергия сублимации не равна энергии атомизации. Последний случай имеет место, например, при сублимации углерода, пар которого состоит из молекул $C_1$, $C_2$ и $C_3$ (см., например, [1]). (В химических формулах здесь и ниже круглые скобки обозначают газообразное состояние, квадратные — твердое).

Напротив, тепловой эффект реакции атомизации химического соединения в современной литературе обычно называют энергией решетки [2], что, как мы подробно рассмотрели [3], является источником недоразумений. Мы указывали, что целесообразно ввести термин энергия атомизации твердого тела, соответственно энергия атомизации химического соединения. Там же указывалось, что энергия атомизации $\Omega$ бинарного соединения для процесса $\mathrm{M}^{p+}\mathrm{X}^{p-} = \mathrm{M} + \mathrm{X}$ равна $\Omega = Q + S_\mathrm{M} + S_\mathrm{X}$ или $\Omega = Q + S_\mathrm{M} + \frac{D_\mathrm{X}}{2}$, где $S_\mathrm{M}$ и $S_\mathrm{X}$ — соответственно энергия сублимации с образованием атомарного газа M и X, $D_\mathrm{X}$ — энергия диссоциации $\mathrm{X}_2 = 2\mathrm{X}$. Тепловому эффекту при постоянном давлении $Q_{p,\,298} = -\Delta \overset{\circ}{H}_{f,\,298}$ отвечает $\Omega_{p,\,298} = Q_{p,\,298} + S_{\mathrm{M},\,298} + S_{\mathrm{X},\,298}$.

В [3,а] нами было показано значение функции энергии атомизации $\Omega$ для сопоставления химической и механической прочности твердых тел с химической связью, близкой к ковалентной. Этот вопрос мы предполагаем вскоре рассмотреть более подробно. В [4] нами был рассмотрен вопрос о возможных значениях энтальпии образования некоторых полупроводников (арсенидов и антимонидов) со структурой цинковой обманки, исходя из возможных значений энергии атомизации. На основе этих выводов в [4] были также оценены значения удельной полной и удельной свободной поверхностной энергии подобных полупроводников.

Здесь мы хотели бы коротко остановиться на использовании значений энергий атомизации в некоторых гомологических рядах: окисел — нитрид-карбид (титана, ванадия и их гомологов) для оценки надежности экспериментальных данных по энергии сублимации углерода и соответствую-

* Вопрос об энергии атомизации в валентные состояния атомов $\Omega^\mathrm{B}$ и о роли этих представлений рассматривается нами в одной из следующих статей в этом журнале.

Энергии атомизации $\Omega_{p,298}$ бинарных карбидов, нитридов

| | $\frac{D_X}{2}$ | Ti | | | | Zr | | | Hf | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $S_C$ | $S_M$ | $Q_p$ | $\Omega_p$ | $S_M$ | $Q_p$ | $\Omega_p$ | $S_M$ | $Q_p$ | $\Omega_p$ |
| MO | 59,2 | | 112,0 | 123,9<br>[27] | 295,1 | 142,2<br>[31] | (135)? | 336,4 | 170 | (136)? | 365,2 |
| MN | (85,0)<br>112,6<br>(136,0) | | 112,0 | 80,5<br>[26] | (277,5)<br>305,1<br>(328,5) | 142,2<br>[31] | 87,3<br>[26] | (314,5)<br>342,1<br>(365,5) | 170 | 88,2<br>[26] | (353,2)<br>370,8<br>(394,2) |
| MC | | (125)<br>171,7 | 112,0 | 43,8<br>[27] | (280)<br>327,5 | 142,2<br>[31] | 35,5<br>(50?)* | (302,7)<br>318?<br>(349,4)<br>363,9? | 170 | 50 ** | (346,3)<br>391? |

* Наше предположение. Величина 35,5 по [8], по-видимому, занижена.
** Наше предположение.

щих металлов, по энергии диссоциации азота, по энтальпии образования некоторых соединений. Исходные данные для расчета энергии атомизации карбидов нитридов и окислов таковы:

Энергия диссоциации $D_O$ молекулы кислорода $O_2 = 20$ при 0° K. За истекшие 20 лет значения $D_O$ не вызывали в литературе особых разногласий. В работе [5] $D_O = 5{,}09$ eV/*моль* = 117,3 *ккал/моль*. В [6] находим: $D_O = 117{,}36$ *ккал/моль*; [7] $D_O = 117{,}34$ *ккал/моль*; $D_{O,298} = 118{,}318$ *ккал/моль* [8].

Энергия диссоциации $D_N$ молекулы азота $N_2 = 2N$ при 0° K. Вопрос о значении $D_N$ являлся объектом острой дискуссии на протяжении 20 лет, равно как и последних 5—10 лет. В сводке [9] находим $D_N = 7{,}3$ eV = 168 *ккал/моль*, в [10] $D_N = 9{,}77$ eV/*моль* = 225 *ккал/моль*; в [11] $D_N = 11{,}8$ eV/*моль* = 272 *ккал/моль*. В работах [12—14] защищается значение $D_N = 9{,}765$ eV/*моль*, в критическом обзоре [14] принимается как наиболее вероятное значение $D_N = 11{,}8$ eV/*моль*. В работе [16] — значение 11,8 eV/*моль* даже не обсуждается, значение 7,385 eV/*моль* отвергается, поддерживается значение 9,765 eV/*моль*. В справочнике [17] указывается, что вследствие неточного знания возбужденных уровней атомов азота выбор между значениями 7,384 и 9,764 eV «в настоящее время» невозможен.

Как увидим ниже, сопоставление значений функции $\Omega$ и удельной поверхностной энергии $\varepsilon_{hkl}$ [3, а] позволяет сделать вывод, что значение $D_N = 7{,}384$ eV/*моль* является весьма маловероятным; сомнительно и значение $D_N = 11{,}8$ eV/*моль*. Наиболее отвечает химическим экспериментальным данным $D_N = 9{,}764$ eV/*моль* = 225,2 *ккал/моль*.

Энергия $S_C$ сублимации [C] = (C) при 0° K. Данные для $S_C$ в течение последних 20 лет также были объектом дискуссии. Значение 124—125 *ккал/г-ат* защищали работы [18] и [19], значение

Таблица 1

(и окислов) состава MX некоторых тугоплавких металлов (*ккал/моль*)

| V | | | Nb | | | Ta | | | W | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $S_M$ | $Q_p$ | $\Omega_p$ | $S_M$ | $Q_p$ | $\Omega_p$ | $S_M$ | $Q_p$ | $\Omega_p$ | $S_M$ | $Q_p$ | $\Omega_p$ |
| 120 | 98,8?<br>108<br>[29] | (277,5)?<br>(287?) | 184,5 | 97 | (340,7) | 185,0<br>[8,31] | (100) | (344) | 201,6 | (70) | (331) |
| 120 | [43]<br>55<br>[29] | (248)<br>(260)<br>275,6?<br>287,6?<br>(299)<br>(311) | 184,5 | 56,8<br>[26] | (326,3)<br>353,9<br>(377,3) | 185,0<br>[8,31] | 60,0 | (330)<br>357,6<br>(382,2) | 201,6 | (20) | (306,6)<br>334,2<br>(357,6) |
| 120 | 45,2** | (290)<br>(336?) | 184,5 | 38 | (348)<br>(394,2) | 185,0<br>(8,31) | 38,0<br>[30] | (349,3)<br>394,7 | 201,6 | 9,1 | (337,5)<br>382,4 |

$S_C$ = 135—136 *ккал/г-ат* — работы [20] и [21]; значение 169—171 *ккал/г-ат* работы [22—24], [11, 15]. Как мы увидим ниже, сопоставление значений $\Omega$ позволяет сделать вывод, что наиболее отвечает химическим данным значение $S_C$ = 170 *ккал/г-ат*. Этот вывод, сделанный нами в работе [3, а], подтвержден в последнее время новыми исследованиями [15, 25]:

$$S_C \text{ (при } 298^\circ \text{ K)} = 171{,}698 \approx 171{,}7 \text{ ккал/г-ат.}$$

Энергии сублимации металлов $S_{M,\,298}$ взяты на основании [8], кроме случаев, оговоренных ниже. Как видно из табл. 1, тепловые эффекты образования окисла, нитрида и карбида одного и того же элемента, например титана, падают от окисла к карбиду. Между тем, как известно, твердости тех же соединений возрастают в том же порядке. Это было одной из причин того, что некоторые исследователи не видели связи между химической и механической прочностью твердых тел. Особенно поразительным примером «несоответствия» химической и механической прочности многим казался карбид вольфрама, энтальпия и свободная энтальпия образования которого близки к нулю, тогда как твердость очень велика (см. [3, а]).

Как мы указывали в [3, а, б], это парадоксальное, на первый взгляд, явление имеет место потому, что энергия связей образующегося соединения MX не проявляется в величине энтальпии образования соединений, ибо чем прочнее связи в исходном простом веществе, тем больше энергии приходится затрачивать на его атомизацию. В результате при весьма большой энергии связей в соединении MX часто тепловой эффект его образования оказывается малым или даже отрицательным.

Напротив, значения энергии атомизации соединения MX характеризуют прочность связей. Поэтому энергии атомизации в общем случае должны расти от окисла к карбиду в том же ряду, т. е. иметь обратный ход, по сравнению со значениями энтальпии образования.

Следует подчеркнуть, что, как рассмотрено в [3, а, б], удельные полные и свободные поверхностные энергии тех же твердых тел не связаны линейной зависимостью с энергиями атомизации. Эта зависимость довольно сложна, выражается по-разному для разных граней $(hkl)$ и, кроме того, подчиняется разным закономерностям в случае химических связей разного характера.

Тем не менее в рассматриваемых рядах соединений изменения $\Omega$ в общем симбатны изменениям $\varepsilon_{hkl}$, что также делает сформулированные ниже выводы более обоснованными.

Этот вопрос частично рассмотрен в [3, а, б] и будет подробно обсужден в другой работе (см. также [4]).

Так как в соответствии с природой функции $\Omega$ рост ее значений в ряду окисел — карбид (состава MX) одного и того же металла должен иметь место, возникает реальная возможность многих важных дополнительных выводов, на которых мы остановимся.

О величине энергии диссоциации азота и энергии сублимации углерода. Как видно из табл. 1, принятие значений $\frac{D_N}{2} = 85$ *ккал/г-ат* означало бы, что энергии атомизации всех нитридов, представленных в таблице, меньше, чем энергии атомизации окислов, что невероятно. Принятие значений $\frac{D_N}{2} = 136$ *ккал/г-ат* означало бы, что в ряде случаев энергии атомизации нитридов оказались бы больше, чем энергии атомизации соответствующих карбидов, что также сомнительно. Напротив, принятие значений $\frac{D_N}{2} = 112{,}6$ *ккал/г-ат* приводит к правильному росту значений $\Omega$ в ряду MO — MN — MX. Этот факт, на наш взгляд, явился существенным доводом в пользу принятия значения: $\frac{D_N}{2} = 112{,}6$ *ккал/г-ат* или $D_N = 225{,}2$ *ккал/моль* при расчете энергий атомизации в работах [3, а, б]. За это время принятие той же величины в спектроскопических исследованиях также имело место.

Из аналогичных соображений следует отвергнуть для энергии сублимации углерода (графита) значение $S_C = 125$ *ккал/г-ат*, ибо в ряде случаев энергии атомизации нитридов окажутся бóльшими, чем соответствующих карбидов. Значение $S_C = 170$ *ккал* приводит к правильному ряду.

О значениях энергии сублимации металлов. Сопоставление химической и механической прочности карбидов титана и циркония позволяло ожидать более высоких значений энергии сублимации циркония. Нами было принято значение $S_{Zr} = 142{,}2$ *ккал/г-ат*, согласно [31], а не 125 *ккал/г-ат* по [7, 8].

Об энтальпии образования карбида циркония и других. Значения энтальпии образования нитридов IV группы в последнее время подвергались пересмотру. Их можно считать сравнительно надежными. Но в таком случае вызывает сомнения принятый в [8] тепловой эффект образования карбида циркония, равный 35 *ккал/моль*. Он, вероятно, ближе к 50 *ккал/моль*, судя по значениям энергий атомизации *. Из тех же соображений, а также учитывая [29], тепловой эффект образования нитрида ванадия, вероятно, ближе к 50—55 *ккал/моль*, а не к 43 *ккал/моль*, как это принято в литературе. Значения теплового эффекта образования карбида ванадия нам в литературе найти не удалось. Эта — величина, вероятно, не менее 45 *ккал/моль* **. В соответствии с изложенным выше,

* Если принять согласно [25] $Q_p = 35$ *ккал/моль*, то для ZrC получится $\Omega = 348{,}1$, близкая к $\Omega$ для ZrN (342,1).

** Аналогичное явление имело место в современной литературе по энергии сублимации тантала, которая определялась величинами от 185 *ккал/г-ат* до значения

в табл. 1 наиболее вероятные значения величин $D_N$, $S_C$, $S_M$, $Q_p$, $\Omega_p$ даны без скобок. Очевидно, в некоторых случаях должна быть сделана поправка на отклонения от стехиометрии [30а]. Наиболее вероятные значения $\Omega_{p,\ 298}$ карбидов и нитридов сопоставлены в табл. 2.

Таблица 2

**Энергии атомизации $\Omega_{p,\ 298}$ некоторых карбидов и нитридов (*ккал/моль*)**

| Вещество | $\Omega_{p,\ 298}$ | Вещество | $\Omega_{p,\ 298}$ | Вещество | $\Omega_{p,\ 298}$ | Вещество | $\Omega_{p,\ 298}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| aC | 394,7 | Hf | 370,8 | NbN | 353,9 | TiC | 327,5 |
| NbC | 394,2 | ZrC | 364 ? (349,4) | ZrN | 342,1 | TiN | 305,1 |
| HfC | 392 ? | | | VC | 336 ? | VN | 288 ? (275,6) |
| WC | 382,4 | TaN | 357,6 | WN | 334,2 | | |

Примечание. С вопросительным знаком показаны более вероятные значения энергии атомизации карбида циркония и нитрида ванадия; в скобках — расчетные данные, полученные на основании энтальпии образования, принятой в [8] и других справочных изданиях.

Хотя ряд энергий атомизации в грубом приближении симбатен поверхностным энергиям, как показано нами в [3, а], связь между ними более сложная. Поэтому строго охарактеризовать отношение поверхностных энергий через отношение $\Omega$ нельзя (см. [3]).

## Выводы

1. Значения энергий атомизации окислов, нитридов и карбидов некоторых элементов должны расти и растут от окисла к карбиду, характеризуя энергии связи в кристаллических решетках. Поэтому их ход, в первом приближении, симбатен механической прочности твердых тел (более точная зависимость гораздо сложнее, как было показано в [3]), в отличие от хода энтальпии и свободной энтальпии.

2. Сопоставляя значения $\Omega$ и $\varepsilon_{hkl}$, можно судить о наиболее вероятных значениях $D_N$, $S_C$, $Q_p$, $S_M$.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
14.XII.1957

## ЛИТЕРАТУРА

1. Thorn a. G. Winslow, J. Chem. Phys., 26, 186, 1957.
2. D. Smith, A. S. Dworkin, E. v. Artsdahlen, J. Amer. Chem. Soc., 77, 2654, 1955.
3. Б. Ф. Ормонт, а) Докл. АН СССР, 106, 687, 1956; б) Тр. Межинст. коллокв. по тверд. фазам перемен. состава, вып. 3, 1956; в) Ж. физ. химии, 31, 1281, 1957.
4. Б. Ф. Ормонт, Ж. неорган. химии, 3, 1281, 1958.
5. H. Johnston a. M. Walker, J. Amer. Chem. Soc., 55, 187, 5075, 1935.
6. Zeise, Z. Elektrochem., 43, 23, 1942.
7. L. Brewer a. oth., The Chemistry a. Metallurgy of Miscellaneous Materials, Manhatt Project, Tech. Section Div. IV, Plutonium Proj. Record, Vol. 19B, 1950.
8. F. Rossini, D. Wagman, W. Evans, S. Levine, J. Iaffe, Selected Values of Chemic. Thermod. Properties, Bur. Standards USA, Circular № 500, 1952.
9. B. Lewis a. von Elbe, J. Amer. Chem. Soc., 57, 612, 1935.
10. A. G. Gaydon, Nature, 153, 407, 1944,

---

$>97$ *ккал/г-ат* [32]. Нами было поставлено исследование (В. И. Смирнова и Б. Ф. Ормонт), которое привело к $\Delta H \sim 185$ *ккал/г-ат*. Работа не была нами послана в печать вследствие выхода статьи [31] с теми же результатами. Однако важно подчеркнуть, что если бы Зейц [32] учитывал соображения, изложенные в [3] и здесь, он бы никогда не приписал танталу энергию сублимации порядка 100 *ккал/г-ат*, равно как и ниобию энергию сублимации $>68$ *ккал/г-ат* [32].

11. H. A. Skinner, Trans. Faraday, Soc., 46, 645, 1945.
12. G. Kistiakowsky, Knight, Malin, J. Amer. Chem. Soc., 73, 2972, 1951.
13. Douglas, Canad. J. Phys., 30, 302, 1952.
14. N. Thomas, A. G. Gaydon, L. Brewer, J. Chem. Phys., 20, 369, 1952.
15. G. Glockler, J. Chem. Phys., 19, 124, 1951.
16. J. M. Hendrie, J. Chem. Phys, 22, 1503, 1954.
17. Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tabellen, B. I, T. 2, 31, 1951.
18. G. Herzberg, J. Chem. Phys., 10, 306, 1942.
19. A. H. Long a. R. W. G. Norrish, Proc. Roy. Soc.,187, A, 337, 1946.
20. H. D. Hagstrum, Phys. Rev., 72, 947, 1947.
21. F. H. Field, J. Chem. Phys., 19, 793, 1951.
22. L. Brewer, Gilles, Jenkins, J. Chem. Phys., 16, 797, 1948.
23. M. Hoch, P. Blackburn, D. Dingledy, H. Johnston, J. Chem. Phys., 59, 97, 1955.
24. W. A. Chupka, M. G. Inghram, J. Phys. Chem., 59, 100, 1955.
25. G. Glockler, J. Phys. Chem., 61, 33, 1957.
26. A. Mah a. N. Gellert, Bur. of Mines,J. Amer. Chem. Soc., 78, 3261, 1956.
27. G. L. Humphrey, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1587, 2261, 1951.
28. Е. И. Смагина, В. С. Куцев, Б. Ф. Ормонт, Докл. АН СССР, 115, 354, 1957.
29. В. А. Эпельбаум, Б. Ф. Ормонт, Ж. физ. химии, 21, 3, 1947.
30 а) В. И. Смирнова, Б. Ф. Ормонт, Докл. АН СССР, 100, 127, 1955; б) G. L. Humphrey, J. Amer. Chem. Soc., 76, 978, 1954.
31. J. Edwards, H. L. Johnston, P. Blackburn, J. Amer. Chem. Soc., 73, 175, 1951.
32. F. Seitz, Modern Theorie of Solids, N. Y., 1940, стр. 3.

---

## ATOMIZATION ENERGIES AND HEATS OF FORMATION OF SOME CARBIDES AND NITRIDES AND THE MOST PROBABLE VALUES FOR THE DISSOCIATION ENERGY OF NITROGEN AND SUBLIMATION ENERGY OF CARBON

***B. F. Ormont** (Moscow)*

Summary

The question has been examined of utilizing in practice values for the atomization of solids (employing carbides, nitrides, etc., as examples) for estimating and selecting among available data, values for the sublimation energy of graphite and of some metals (zirconium, tantalum), for the dissociation energy of nitrogen and for the enthalpy of formation of carbides and nitrides. The most probable of the existing values (according to published reports) for the atomization energies of these substances, characterizing from an energy standpoint bond strengths in a lattice with covalent and metallic bonds have been compared. It has been stressed that no linear relationship between the atomization energies and specific surface energies of these substances exists, nor can it exist, as was shown by the author in (3) and will be discussed shortly.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 7

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАТРИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ. II

*П. Г. Маслов*

Знание термодинамических свойств гидратов натриевых солей: $Na_2WO_4 \cdot nH_2O$, $Na_2MoO_4 \cdot nH_2O$, $NaUO_2 \cdot nH_2O$, $Na_2Se \cdot nH_2O$, $Na_3PO_4 \cdot nH_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot nH_2O$, $Na_2SiO_3 \cdot nH_2O$, $Na_3AsO_4 \cdot nH_2O$ и многих других может представить интерес в самых различных отраслях промышленности. Между тем термодинамические характеристики приведены в справочной литературе лишь для некоторых из них.

Как уже отмечалось [1, 2], методы, развитые автором [3], а также автором совместно с Ю. П. Масловым [4, 5], позволили найти теплоты образования и некоторые другие термодинамические свойства для многих сотен соединений, в том числе и для натриевых.

В настоящей статье вышеотмеченными методами автор, подвергая анализу данные из [6], получил общие приближенные формулы для теплот образования — $\Delta H_f^\circ$, свободных энергий — $\Delta F_f^\circ$, логарифмов констант химического равновесия $\lg K_f$ энтропии $S^\circ$ и теплоемкостей $C_p^\circ$ при 25°C в твердом, т. е. кристаллическом, состоянии для 59 семейств гидратов и аммиакатов натриевых соединений; во всех семействах содержится не менее 800 представителей. При этом за исходные величины указанных свойств, принятые за истинные, были взяты данные из [6]; ниже во всех таблицах они отмечены одной звездочкой. В тех случаях, когда в [6] указана кристаллическая модификация соли, в таблицах сделана сноска, разъясняющая, о какой модификации идет речь.

Для кристаллогидратов галоидных солей натрия общие формулы для определения термодинамических свойств имеют следующий вид:

для $NaF \cdot nH_2O$

$$-\Delta H_f^\circ = (136{,}0 + 71n) \text{ ккал/моль}; \quad (1)$$

$$-\Delta F_f^\circ = (129{,}3 + 56{,}89n) \text{ ккал/моль}; \quad (2)$$

$$\lg K_f^* = (94{,}78 + 41{,}702n); \quad (3)$$

$$S^\circ = (14{,}0 + 9{,}866n) \text{ кал/моль·град} \quad (4)$$

и

$$C_p^\circ = (11{,}0 + 10{,}99n) \text{ кал/моль·град}; \quad (5)$$

для $NaCl \cdot nH_2O$

$$-\Delta H_f^\circ = (98{,}2 + 71n) \text{ ккал/моль}; \quad (6)$$

$$-\Delta F_f^\circ = (91{,}78 + 56{,}89n) \text{ ккал/моль}; \quad (7)$$

$$\lg K_f^* = (67{,}288 + 41{,}702n); \quad (8)$$

$$S^\circ = (17{,}3 + 9{,}866n) \text{ кал/моль·град}; \quad (9)$$

$$C_p^\circ = (11{,}88 + 10{,}99n) \text{ кал/моль·град}; \quad (10)$$

для $NaBr \cdot nH_2O$

$$-\Delta H_f^\circ = (85{,}25 + 71n) \text{ ккал/моль}; \quad (11)$$

$$C_p^\circ = (12{,}5 + 10{,}99n) \text{ кал/моль·град}; \quad (12)$$

для $NaJ \cdot n\,H_2O$

$$-\Delta H_f^\circ = (69{,}0 + 71n) \text{ ккал/моль}; \quad (13)$$

$$C_p^\circ = (13{,}0 + 10{,}99n) \text{ кал/моль·град}. \quad (14)$$

Аналогично, для кристаллогидратов едкого натра, сернистокислого и сернистого натрия, а также селенистого натрия легко написать соотношения:

а) для кристаллогидратов едкого натра $NaOH \cdot n\,H_2O$:

$$-\Delta H_f^\circ = (104{,}17 + 71n) \text{ ккал/моль}; \quad (15)$$

$$-\Delta F_f^\circ = (92{,}11 + 56{,}89n) \text{ ккал/моль}; \quad (16)$$

$$\lg K_f = (67{,}51 + 41{,}702n) \quad (17)$$

и

$$S^\circ = (10{,}33 + 9{,}866n) \text{ кал/моль·град}; \quad (18)$$

б) для кристаллогидратов сернистокислого натрия $Na_2SO_3 \cdot n\,H_2O$:

$$-\Delta H_f^\circ = (260{,}6 + 71n) \text{ ккал/моль}; \quad (19)$$

$$-\Delta F_f^\circ = (239{,}5 + 56{,}89n) \text{ ккал/моль}; \quad (20)$$

$$\lg K_f = (175{,}55 + 41{,}702n); \quad (21)$$

$$S^\circ = (34{,}9 + 9{,}866n) \text{ кал/моль·град}; \quad (22)$$

$$C_p^\circ = (28{,}7 + 10{,}99n) \text{ кал/моль·град}; \quad (23)$$

в) для кристаллогидратов сернистого натрия $Na_2S \cdot n\,H_2O$ и селенистого натрия $Na_2Se \cdot n\,H_2O$:

$$-\Delta H_f^\circ = (97{,}7 + 71n) \text{ ккал/моль} \quad (24)$$

и

$$-\Delta H_f^\circ = (63{,}4 + 71n) \text{ ккал/моль}, \quad (25)$$

соответственно. Точно так же для вычисления термодинамических свойств кристаллогидратов сернокислого $Na_2SO_4 \cdot n\,H_2O$ и кремнистокислого $Na_2SiO_3 \cdot n\,H_2O$ натрия приближенные общие формулы можно записать так:

для $Na_2SO_4 \cdot n\,H_2O$ (модификация кристалла II):

$$-\Delta H_f^\circ = (330{,}9 + 71n) \text{ ккал/моль}; \quad (26)$$

$$-\Delta F_f^\circ = (302{,}78 + 56{,}89n) \text{ ккал/моль}; \quad (27)$$

$$\lg K_f = (221{,}934 + 41{,}702n); \quad (28)$$

$$S^\circ = (35{,}73 + 9{,}866n) \text{ кал/моль·град}, \quad (29)$$

$$C_p^\circ = (30{,}5 + 10{,}99n) \text{ кал/моль·град}; \quad (30)$$

для $Na_2SiO_3 \cdot n\,H_2O$:

$$-\Delta H_f^\circ = (363 + 71n) \text{ ккал/моль}; \quad (31)$$

$$-\Delta F_f^\circ = (341 + 56{,}89n) \text{ ккал/моль}; \quad (32)$$

$$\lg K_f = (249{,}9 + 41{,}702n); \quad (33)$$

$$S^\circ = (27{,}2 + 9{,}866n) \text{ кал/моль·град}; \quad (34)$$

$$C_p^\circ = (26{,}72 + 10{,}99n) \text{ кал/моль·град}. \quad (35)$$

Далее, теплоты образования $-\Delta H_f^\circ$ и молярные теплоемкости $C_p^\circ$ $NaHSO_4 \cdot n\,H_2O$; $NaHS \cdot n\,H_2O$; $Na_2S_2O_6 \cdot n\,H_2O$; $Na_2S_2O_3 \cdot n\,H_2O$; $Na_3PO_4 \cdot n\,H_2O$;

$NaH_3P_2O_7 \cdot nH_2O$ в твердой фазе при 25° С приближенно можно вычислять по соотношениям:

для $NaHSO_4 \cdot nH_2O$, $NaHS \cdot nH_2O$, $Na_3PO_4 \cdot nH_2O$ и $NaH_3P_2O_7 \cdot nH_2O$:

$$-\Delta H_f^\circ = (268{,}2 + 71n) \text{ ккал/моль}; \quad (36)$$

$$-\Delta H_f^\circ = (57{,}3 + 71n) \text{ ккал/моль}; \quad (37)$$

$$-\Delta H_f^\circ = (457 + 71n) \text{ ккал/моль}; \quad (38)$$

$$-\Delta H_f^\circ = (599{,}6 + 71n) \text{ ккал/моль} \quad (39)$$

соответственно;

для $Na_2S_2O_6 \cdot nH_2O$ и $Na_2S_2O_3 \cdot nH_2O$:

$$-\Delta H_f^\circ = (399{,}9 + 71n) \text{ ккал/моль}; \quad (40)$$

$$-\Delta H_f^\circ = (267 + 71n) \text{ ккал/моль}; \quad (41)$$

$$C_p^\circ = (35 + 10{,}99n) \text{ кал/моль·град}. \quad (42)$$

Общие формулы для определения термодинамических свойств других семейств сложных кристаллогидратов сведены в табл. 1 и 2. В них величины $t$, $m$, $n$ могут принимать как целые, так и дробные значения. В табл. 4 представлены значения теплот образования — $\Delta H_f^\circ$ и, частично, других термодинамических свойств для ряда членов семейств соединений, содержащих натрий в кристаллическом состоянии при 25° С. Они вычислены по формулам (1) — (42) и соотношениям табл. 1, 2. В тех случаях, когда для исходных величин термодинамических свойств, заимствованных из [6], была указана модификация кристалла, мы также отметили ее как

Таблица 1

**Общие формулы для определения теплот образования сложных гидратов и аммиакатов натрия в твердом состоянии при 25° С**

| Соединение | $-\Delta H_f^\circ$, ккал/моль | Соединение | $-\Delta H_f^\circ$, ккал/моль |
|---|---|---|---|
| $Na_2HPO_4 \cdot nH_2O$ | 417,4+71$n$ | $Na_2IrCl_6 \cdot nH_2O$ | 233,4+71$n$ |
| $Na_2H_2P_2O_7 \cdot nH_2O$ | 659,5+71$n$ | $Na_3IrCl_6 \cdot nH_2O$ | 318,7+71$n$ |
| $Na_3HP_2O_7 \cdot nH_2O$ | 711,4+71$n$ | $Na_2OsCl_6 \cdot nH_2O$ | 295,6+71$n$ |
| $Na_3AsO_4 \cdot nH_2O$ | 361,9+71$n$ | $NaBaAcO_4 \cdot nH_2O$ | 387,3+71$n$ |
| $Na_2Zn(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ | 572,7+71$n$ | $NaHC_2O_4 \cdot nH_2O$ | 259,2+71$n$ |
| $Na_2CO_3 \cdot CuCO_3 \cdot nH_2O$ | 412,6+71$n$ | $Na_2B_4O_7 \cdot nH_2O$ | 787,2+71$n$ |
| $NaCN \cdot nH_2O$ | 20,25+71$n$ | $Na_2C_2H_2O_3 \cdot nH_2O$ | 251,8+71$n$ |
| $NaBaPO_4 \cdot nH_2O$ | 482,2+71$n$ | $Na_2SO_4 \cdot MnSO_4 \cdot nH_2O$ | 590,7+71$n$ |
| $NaSrAsO_4 \cdot nH_2O$ | 388,5+71$n$ | $Na_3AlF_6 \cdot nH_2O$ | 772,5+71$n$ |
| $NaSrPO_4 \cdot nH_2O$ | 482,5+71$n$ | $Na_2CrO_4 \cdot nH_2O$ | 317,3+71$n$ |
| $NaVO_4 \cdot nH_2O$ | 420+71$n$ | $Na_2UO_4 \cdot nH_2O$ | 501+71$n$ |
| $Na_2WO_4 \cdot nH_2O$ | 395+71$n$ | $Na_2U_2O_7 \cdot nH_2O$ | 773,5+71$n$ |
| $Na_2MoO_2 \cdot nH_2O$ * | 368+71$n$ | $(Na_2O_2)_2UO_4 \cdot nH_2O$ | 586+71$n$ |
| $Na_2MnO_4 \cdot nH_2O$ | 274+71$n$ | $NJ \cdot mNH_3$ | 75,2+19$n$ |
| $Na_2PtCl_5Br \cdot nH_2O$ | 267,8+71$n$ | $NaBr \cdot mNH_3$ | 89,05+19$n$ |
| $Na_2PtCl_4Br_2 \cdot nH_2O$ | 259+71$n$ | $NaBO_3 \cdot nH_2O$ | 220,8+71$n$ |
| $Na_2PtCl_3Br_3 \cdot nH_2O$ | 250,3+71$n$ | $Na_3FeCO(CN)_5 \cdot nH_2O$ | 112,0+71$n$ |
| $Na_2PtCl_2Br_4 \cdot nH_2O$ | 241,6+71$n$ | $Na_3RhCl_6 \cdot nH_2O$ | 368+71$n$ |
| $Na_2PtClBr_5 \cdot nH_2O$ | 232,8+71$n$ | $Na_3SbO_4 \cdot nH_2O$ | 352+71$n$ |
| $Na_2PtCl_6 \cdot nH_2O$ | 276,5+71$n$ | $Na_3BiO_4 \cdot nH_2O$ | 288+71$n$ |
| $Na_2PtBr_6 \cdot nH_2O$ | 224,1+71$n$ | $Na_2Te_2 \cdot nH_2O$ | 101,5+71$n$ |
| $Na_2SnO_3 \cdot nH_2O$ | 276+71$n$ | $Na_2Te \cdot nH_2O$ | 84+71$n$ |

* Формулы записаны для модификации II. $n$ и $m$ — число групп $H_2O$ и $NH_3$ в соединении, соответственно, и они могут принимать как целые, так и дробные значения.

Таблица 2

**Общие приближенные формулы для определения термодинамических свойств сложных гидратов натрия в твердой фазе при 25°C**

| Соединение | ккал/моль | | $\lg K_f$ | $S°$, э. ед. | $C_p^{\circ}$, кал/моль·град |
|---|---|---|---|---|---|
| | $-\Delta H_f^{\circ}$ | $-\Delta F_f^{\circ}$ | | | |
| $Na_2CO_3 \cdot nH_2O$ | $270,3+71n$ | $250,4+56,89n$ | $183,53+41,702n$ | $32,5+9,866n$ | $26,4+10,99n$ |
| $NaHCO_3 \cdot nH_2O$ | $226,5+71n$ | $203,6+56,89n$ | $149,24+41,702n$ | $24,4+9,866n$ | $20,9+10,99n$ |
| $tNa_2SO_4 \cdot nH_2O$ | $330t+71n$ | $302t+56,89n$ | $221t+41,702n$ | $35,73t+9,866n$ | $30,5t+10,99n$ |
| $tNa_2SO_4 \cdot mCaSO_4 \cdot nH_2O$ | $330t+344,1m+71n$ | — | — | — | — |
| $NaBH_4 \cdot nH_2O$ | $43,82+71n$ | $28,57+56,89n$ | $20,941+41,702n$ | $25,0+9,866n$ | $20,7+10,99n$ |
| $tNaCl \cdot mThCl_4 \cdot nH_2O$ | $291,2m+97,3t+71n$ | — | — | — | — |
| $tNaCl \cdot mAlCl_3 \cdot nH_2O$ | $98,23t+172,4m+71n$ | — | — | — | — |
| $tNaCl \cdot nAlCl_3 \cdot mNH_3$ | $98,23t+172,4m+19n$ | — | — | — | — |
| $NaJ \cdot Hg(CN)_2 \cdot nH_2O$ | $12,9+71n$ | — | — | — | — |
| $NaJ \cdot Hg(CN)_2 \cdot mNH_3$ | $12,9+19m$ | — | — | — | — |

Таблица 4

**Сравнение термодинамических свойств некоторых натриевых соединений в твердой фазе при 25°C, вычисленных автором, с опытными данными из [6]**

| Соединение | $-\Delta H_f^{\circ}$, ккал/моль | | $-\Delta F_f^{\circ}$, ккал/моль | | $\lg Kf$ | | $S°$ | | $C_p^{\circ}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | наш расчет | данные из [6] | наш расчет | данные из [6] | наш расчет | данные из [6] | наш расчет | данные из [6] | наш расчет | данные из [6] |
| $Na_2CO_3$ | 270,3 | 270,3* | — | — | — | — | — | — | 26,41 | 26,41* |
| $Na_2SO_4$ | ~330,9 | 330,9 | 303 | 302,78 | 221,93 | 221,934 | 35,73 | 35,73 | 30,5 | 30,5* |
| $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ | 1040,9 | 1033,48* | 871,7 | 870,93* | 638,38 | 638,38* | 134,4 | 141,7 | 140,4 | 140,4* |
| $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ | ~718 | 720,0 | 625 | — | 458,4 | — | 76,5 | — | 81,7 | — |
| $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ | 1002 | 1002 | 853 | — | 625,2 | — | 116,0 | — | 125,6 | — |

Таблица 3

**Теплоты образования сложных гидратов и аммиакатов солей натрия в твердой фазе при 25° С**

| Разновидности соединений | $-\Delta H_f^{\circ}$, ккал/моль | | Разновидности соединений | $-\Delta H_f^{\circ}$, ккал/моль | |
|---|---|---|---|---|---|
| | наш расчет | данные [6] | | наш расчет | данные [6] |
| $NaHC_2O_4$ | 259 | 257,8 | $NaJ$ | 75,2 | 68,84 |
| $NaHC_2O_4 \cdot H_2O$ | 330,0 | 330,2* | $NaJ \cdot 4^1/_2NH_3$ | 160,7 | 161,1 |
| $NaB_4O_7$ | 787 | 777,7 | $NaJ \cdot 6NH_3$ | 189,2 | 189,2* |
| $NaB_4O_7 \cdot 4H_2O$ | 1071,2 | 1072,9 | $NaBr$ | 89 | 86,030 |
| $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ | 1142,2 | 1143,2 | $NaBr \cdot 5^1/_4NH_3$ | 188,8 | 189,2 |
| $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ | 1497,2 | 1497,2* | $NaBr \cdot 5^3/_4NH_3$ | 198,3 | 198,3* |
| $Na_2HPO_4$ | 417,4 | 417,4* | $Na_2PtCl_6$ | 276 | 273,6 |
| $Na_2HPO_4 \cdot H_2O$ | 488,2 | — | $Na_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$ | 418,5 | 418,5 |
| $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ | 559,4 | 560,2 | $Na_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ | 702,5 | 702,5* |
| $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ | 914,4 | 913,3 | | | |
| $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ | 1269,4 | 1266,4 | $Na_2PtBr_6$ | 224 | 221,8 |
| $Na_2HPO_4 \cdot 13H_2O$ | 1340,4 | — | $Na_2PtBr_6 \cdot 6H_2O$ | 650,1 | 650,1* |
| $Na_2H_2P_2O_7$ | 660 | 663,4 | $Na_2CrO_4$ | 317,3 | 317,6 |
| $Na_2H_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ | 1085,5 | 1085,5* | $Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$ | 601,3 | 601,3* |
| $NaBO_3$*** | 220,8 | 220,0 | $Na_3HP_2O_7$ | 711,4 | 711,4* |
| $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ | 504,8 | 504,8* | $Na_3HP_2O_7 \cdot H_2O$ | 782,4 | 788,2 |
| $Na_3FeCO(CN)_5$ | 112 | 117,8 | $Na_3HP_2O_7 \cdot 6H_2O$ | 1137,4 | 1135,7 |
| $Na_3FeCO(CN)_5 \cdot 7H_2O$ | 609 | 609* | $Na_3AsO_4$ | 362 | 365 |
| и т. д. | — | — | $Na_3AsO_4 \cdot 12H_2O$ | 1213,9 | 1213,9* |
| $Na_3RhCl_6$ | 368 | 371,7 | $Na_2CO_3 \cdot CuCO_3$ | 412,6 | 411,4 |
| $Na_3RhCl_6 \cdot 12H_2O$ | 1220 | 1220 | $Na_2CO_3 \cdot CuCO_3 \cdot 3H_2O$ | 625,6 | 625,6* |
| $NaJ$ | 69,0 | 68,84 | $Na_2Zn(SO_4)_2$ | 572,7 | 567,0 |
| $NaJ \cdot 2H_2O$ | 211,05 | 211,05* | $Na_2Zn(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ | 856,7* | 856,7* |
| $NaBr$ | 85,25 | 86,030 | $NaCN$** | 20,25 | 21,46 |
| $NaBr \cdot 2H_2O$ | 227,25 | 227,25* | $NaCN \cdot ^1/_2H_2O$ | 55,8 | 56,19 |
| $NaHSO_4$ | 268,2 | 269,2 | $NaCN \cdot 2H_2O$ | 162,25 | 162,25* |
| $NaHSO_4 \cdot H_2O$ | 339,2 | 339,2* | $Na_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$ | 541,9 | 542,5 |
| $NaHS$*** | 57,3 | 56,5 | $Na_2S_2O_6 \cdot 3H_2O$ | 612,9 | 623,0(?) |
| $NaHS \cdot H_2O$ | 128,3 | — | $Na_3PO_4$ | 457 | 460 |
| $NaHS \cdot 2H_2O$ | 199,27 | 199,27* | $NaH_3P_2O_7$ | 600 | 602,7 |
| | | | $NaH_3P_2O_7 \cdot H_2O$ | 670,7 | 670,6 |
| | | | $2NaCl \cdot ThCl_4$ | 485,8 | 485,8* |
| | | | $2NaCl \cdot ThCl_4 \cdot 10H_2O$ | 1196 | 1225,7 |
| | | | $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ | 341,3 | 341,8 |
| | | | $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$ | 767,3 | 765,3 |
| | | | $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ | 980,3 | 975,6 |
| | | | $NaOH$ | 104,2 | 101,99 |
| | | | $NaOH \cdot H_2O$ | 175,2 | 175,17* |
| | | | $Na_2SO_3$ | 260,6 | 260,6* |
| | | | $Na_2S$ | 97,7 | 89,2 |
| | | | $Na_2Se$ | 63,4 | 63 |

* Данные, заимствованные из [6].
** Для $NaCN \cdot nH_2O$ расчет дан для модификации III.
*** Для $NaBO_3 \cdot nH_2O$; $NaHS \cdot nH_2O$ данные относятся к идеальным растворам.

в тексте, так и в таблицах. Кроме того, для сравнения там же выписаны имеющиеся данные из [6]. Из анализа табличных данных легко уяснить, что в подавляющем количестве случаев уклонение наших расчетов от данных в [6] весьма невелико. Для теплот образования оно в среднем порядка 0,2—1%, для начальных членов — порядка 5—9%. Примерно такого же порядка — точность результатов, получаемых по предложенным формулам, для величин других термодинамических функций.

Значения свойств, заимствованные из [6] и отмеченные знаком вопроса, мы считаем сомнительными, что вытекает из основных положений идеи аддитивности.

В заключение следует подчеркнуть, что при наличии более точных исходных данных, формулы легко уточнить.

## Выводы

1. Методами, описанными в [4, 5], путем анализа данных из [6] получены приближенные формулы для определения теплот образования и других термодинамических свойств для большой группы семейств сложных кристаллогидратов натрия при 25° С, охватывающие не менее 800 соединений.

2. Сравнение результатов расчета с имеющимися опытными данными из [6] показало хорошую сходимость с опытом. Если данные из [6], принятые за исходные, считать как правильные, то точность формул и найденных по ним величин порядка 0,2—1%, редко 1—9%.

## ЛИТЕРАТУРА

1. П. Г. Маслов, Ю. П. Маслов, Ж. химия и технология топлив и масел, Гос. научн. техн. комит. Совета министр. СССР и АН СССР, 10, 50, 1958.
2. П. Г. Маслов, Ж. неорган. химии, 3, 2618, 1958.
3. П. Г. Маслов, Успехи химии, 25, 1069, 1956.
4. Ю. П. Маслов, П. Г. Маслов, Оптика и спектроскопия, 3, 38, 1957.
5. Ю. П. Маслов, П. Г. Маслов. Ж. физ. химии 32, 1715, 1958.
6. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine and I. Jaffe, Selected values of chemical thermodynamic properties, Nat. Bur. Standards, Circular No. 500, Washington, 1952.

---

## THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SODIUM COMPOUNDS IN THE SOLID PHASE. II

***P. G. Maslov** (Leningrad)*

Summary

On the basis of the method of the author and Yu. Maslov and from an analysis of the data in the 1952 edition of the handbook of Rossini at al. approximate general formulas have been obtained for determining the heats of formation — $\Delta H_f^\circ$ and partially of other thermodynamic properties in the solid state at 25° C for 59 families of complex sodium hydrates and ammines, comprising no less than 800 representatives.

The accuracy of the calculated data is on an average of the order of 0.2—1%, rarely of 1—9%.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 7

# О КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ СИСТЕМЫ Pd + Pt

*А. А. Алчуджан и М. А. Инджикян*

Несомненно, что между каталитическими и магнитными свойствами катализаторов существует связь. Так, в работах А. А. Алчуджана и Е. Т. Кристостуряна установлено, что по мере увеличения содержания Ag [1, 2] или Cu [2, 3] в Pd каталитическая активность последнего в отношении гидрирования бензола снижается и при содержании 65—70ат. % Ag или Cu достигает нуля. Известно также, что по мере увеличения содержания Ag (как и Cu) в Pd магнитная восприимчивость Pd + Ag и Pd+Cu твердых растворов также уменьшается и при 65—70 ат. % Ag или Cu достигает нуля [4]. Однако золото, которое так же действует на магнитную восприимчивость Pd [5], как Ag и Cu, по имеющимся неполным данным существенно не влияет на каталитическую активность Pd в отношении той же реакции гидрирования бензола [2]. Несмотря на подобные противоречия представляет интерес накапливать экспериментальный материал по изучению связи между магнитными и каталитическими свойствами катализаторов.

В настоящей работе приведены данные по изучению каталитической активности смешанных Pd + Pt катализаторов в отношении гидрирования бензола и сопоставлены с имеющимися в литературе магнитными свойствами этих же систем.

Сплавы в системе Pd + Pt представляют собой непрерывный ряд твердых растворов [6—9]. Это установлено работами В. А. Немилова с сотрудниками по изучению зависимости электросопротивления, его температурного коэффициента и твердости от состава Pd + Pt сплавов [6]. К тому же выводу пришли Гейбел [7], Шульце [8] и, наконец, Ван Ляйм [9].

Образование непрерывного ряда твердых растворов в случае порошкообразных Pd + Pt систем установлено А. И. Стеценко и И. П. Твердовским [10], получившими порошки электролитическим осаждением из раствора $PdCl_2$ + $PtCl_4$, и подвергшими их рентгенографическому изучению. По мере увеличения содержания Pt в Pd + Pt твердых растворах в изученном интервале температур 138—822° С и давлений 152—760 *мм* рт. ст., растворимость водорода в них снижается и при содержании Pt выше 36 ат. % практически прекращается [11]. Для электролитически полученных Pd + + Pt твердых растворов авторы [10] путем снятия кривых заряжения при 20° С также установили, что по мере роста концентрации Pt в твердом растворе растворимость $H_2$ при этой температуре и 1 *атм* уменьшается и в сплавах, содержащих больше 34 ат. % Pt, становится равной нулю. При этом установлено также, что при содержании меньше 5 ат. % и при давлении меньше 1 *атм* при растворении водорода в Pd + Pt растворах образуются две фазы, а при содержании более 5 ат. % растворение водорода происходит гомогенно.

Магнитная восприимчивость Pd + Pt твердых растворов по мере увеличения содержания Pt постепенно уменьшается и при содержании 65—70 ат. % Pt достигает минимального значения. При дальнейшем увеличении содержания платины, вплоть до 100%, магнитная восприимчивость практически остается постоянной. Важно отметить, что у этих твердых растворов магнитная восприимчивость ни при каких соотношениях Pd : Pt не равняется нулю, и наименьшее и постоянное значение восприимчивости, которой обладают твердые растворы, содержащие больше 65—70ат. % Pt, все же представляет значительную величину [12]. Интерпретация изменения магнитной восприимчивости Pd + Pt твердых растворов в настоящее время затруднительна [13].

## Экспериментальная часть

Метод изучения активности Pd + Pt катализаторов и аппаратура. Активность катализаторов определялась по измерению скорости гидрирования бензола, производившегося струйным методом, и выражалась в процентах гидрирования бензола в циклогексан. Проценты гидрирования бензола измерялись периодически определением коэффициента преломления катализата и сопоставлением найденных значений с таблицей «состав бензол-циклогексановой смеси — коэффициент преломления» А. А. Введенского [14]. Применявшаяся аппаратура была цельнопаяной и напоминала ту, которой пользовались В. Р. Жаркова и А. В. Фрост [15] и А. А. Алчуджан и А. В. Фрост [16].

Исходные вещества. Водород получался электролизом раствора едкого натра, очищался и тщательно высушивался, как в работах [15, 16]. Применявшийся бензол не содержал тиофена и имел следующие константы: т. кип. 80,1—80,2° С, $n_D^{20}=1{,}5011$, $d_4^{20}$ 0,878.

Катализаторы и методы их приготовления. Как чистые Pd и Pt, так и смешанные Pd + Pt катализаторы готовились по методу [17], действием раствора химически чистого едкого натра в присутствии формалина при комнатной температуре на растворы $Pd(NO_3)_2$, $H_2[PtCl_6]$, а в случае Pd + Pt катализаторов на совместные растворы указанных веществ, взятых в требуемых соотношениях. Во всех случаях полученные черни тщательно промывались 5%-ным раствором уксусной кислоты, а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции. Полученный катализатор высушивался при 80—90° С. Азотнокислый палладий получали растворением металлического палладия в чистой, перегнанной азотной кислоте. Полученный раствор, в котором не удавалось обнаружить железа, имел титр $T_{Pd}$ = 0,00473 *г/мл*. Раствор $H_2[PtCl_6]$ был приготовлен так: платиновая проволока растворена в царской водке, образовавшийся раствор выпарен, остаток разбавлен дистиллированной водой и отфильтрован от нерастворившейся примеси. В фильтрат был добавлен спирт и крепкий раствор $NH_4Cl$. Выпавший $(NH_4)_2[PtCl_6]$ отфильтрован и прокален в фарфоровой чашке. С получившейся платиной была повторена вышеописанная операция. Наконец, дважды очищенная платина была растворена в царской водке и после выпаривания раствора с избытком HCl получена $H_2[PtCl_6]$. Титр приготовленного раствора был $T_{Pt}$ = 0,005 *г/мл*.

Кроме чистых Pd и Pt, а также совместно осажденных Pd + Pt катализаторов, в некоторых случаях изучались механические Pd + Pt смеси. Для изучения активности Pd + Pt катализаторов каждый раз брались одинаковые весовые количества их 0,0756 *г*. Эти катализаторы содержали Pd и Pt в соотношениях 1 : 10; 1 : 6; 1 : 3; 1 : 2; 1 : 1; 2 : 1; 6 : 1; 10 :%. Активность этих образцов катализаторов , как и чистых Pd, Pt катализаторов (независимо от взятых количеств Pd или Pt), изучалась при одинаковых условиях гидрирования бензола: 200° С, $H_2 : C_6H_6 = 4 : 1$, скорости подачи водорода $v_{H_2}$ = 1,5 *л/час* при общем давлении $H_2$ и паров $C_6H_6 + C_6H_{12}$, равном 680 *мм* рт. ст. За меру активности принимали процент гидрирования бензола при установившейся активности катализатора. Для характеристики изменения активности катализатора

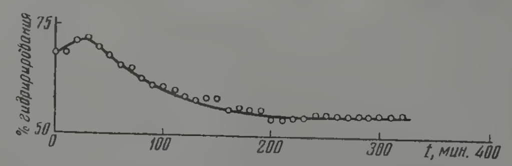



Рис. 1. Изменение активности Pd : Pt = 2 : 1 катализатора во времени

во время испытания на рис. 1 приводятся результаты изучения катализатора с соотношением Pd : Pt = 2 : 1. Прежде всего была изучена при указанных выше условиях зависимость процента гидрирования бензола от количества чистого палладия и отдельно платины. Соответствующие данные приведены на рис. 2.

Результаты изучения зависимости активности от состава Pd + Pt катализаторов (при одинаковых весовых количествах катализаторов, но

изменяющихся отношениях Pd : Pt) приведены в виде кривой *1* на рис. 3. По мере увеличения содержания Pt в Pd + Pt катализаторах, т. е. уменьшения отношения Pd : Pt, активность катализаторов уменьшается и при соотношении Pd : Pt = 1 : 1 — 1 : 2 достигает минимума, затем вновь возрастает. При этом ни при одном соотношении Pd : Pt активность катализатора не приближается к нулю.

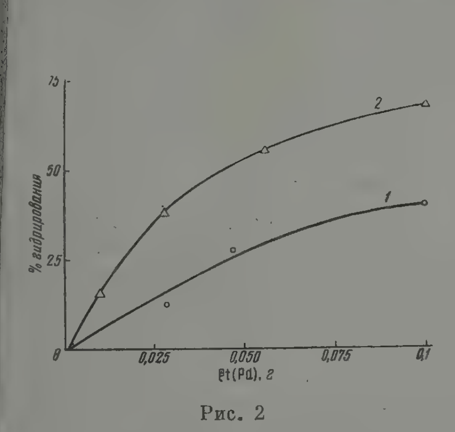



Рис. 2

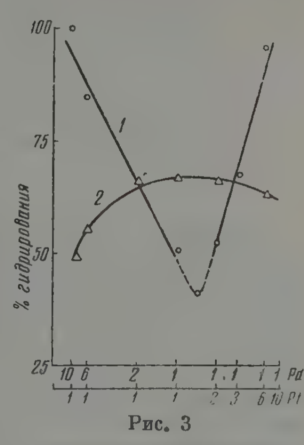



Рис. 3

Рис. 2. Зависимость процента гидрирования бензола от количества чистого палладия и чистой платины

Рис. 3. Зависимость активности Pd + Pt катализаторов от их состава: *1* — кривая активности совместно осажденных Pd + Pt катализаторов; *2* — кривая аддитивной активности

На рис. 3 (кривая *2*) приведены изменения аддитивной активности названных катализаторов с изменением соотношения Pd : Pt. Аддитивная активность представляет собой сумму активностей таких количеств палладия и платины, которые содержатся в данном образце совместно осажденного катализатора. Для определения аддитивной активности пользовались данными, приведенными на рис. 2.

Из сопоставления кривых *1* и *2* рис. 3 видно, что при небольших содержаниях Pt в Pd, а именно при отношениях Pd : Pt $>$ 2 : 1, происходит взаимное активирование этих катализаторов. То же самое имеет место при небольших содержаниях Pd в Pt, именно при Pd : Pt$<$1 : 3. Это нагляднее видно из данных табл. 1.

Таблица 1

| № катализатора | Pd | | Pt | | Аддитивн. активн. % гидриров. | Активность при совместн. осажд., % гидриров. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *г-атомы* | % гидриров. | *г-атомы* | % гидриров. | | |
| 6 | 0,000599 | 32,0 | 0,000060 | 17,5 | 49,5 | 100* |
| 8 | 0,000544 | 30,0 | 0,000090 | 26,0 | 56,0 | 85 |
| 9 | 0,000060 | 3,5 | 0,000355 | 60,0 | 63,5 | 96,6 |
| 7 | 0,000037 | 2,0 | 0,000367 | 63,0 | 63,0 | 100* |

* Действительная активность, вероятно, выше, но в данном случае не могла быть обнаружена, так как процент гидрирования достиг 100.

Следует заметить, что аддитивная активность, определенная вышеуказанным способом, довольна близка к активности механически сме-

шанных Pd + Pt катализаторов, взятых в тех же количествах и тех же соотношениях Pd : Pt и испытанных в одинаковых условиях. Некоторые примеры приведены в табл. 2.

Таблица 2

| № катализатора | Pd : Pt | Аддитивная активность, % гидрирования | Активность катализат. в виде мех. смеси, % гидрирования |
|---|---|---|---|
| 1 | 1 : 1 | 67,0 | 69,0 |
| 3 | 1 : 2 | 66,0 | 66,0 |
| 5 | 1 : 3 | 65,5 | 69,0 |

## Обсуждение результатов

В данной работе изучены Pd + Pt совместно осажденные катализаторы без носителей на примере гидрирования бензола. Известно, что по мере увеличения в Pd водорода, Ag, Cu и Au магнитная восприимчивость палладия уменьшается и при содержании 35—40 ат. % водорода в Pd — H твердом растворе [18] и 53—55 ат. % Ag и Cu [3] и Au [4] в твердых растворах с палладием достигает нуля. Катализ несомненно связан с электронным взаимодействием реагирующих веществ с катализатором. Там, где это взаимодействие невозможно, не должен происходить и катализ. Уменьшение и исчезновение парамагнетизма Pd при растворении в нем H, Ag, Cu и Au объясняется спариванием *s*-электронов этих элементов с *s* — *d*-электронами палладия [13, стр. 276]. Уменьшение магнитной восприимчивости наблюдается и при растворении Pt в Pd. Однако полного уничтожения парамагнетизма у этих сплавов не происходит. Следует указать, что,в то время как H, Ag, Cu и Au являются диамагнитными, Pd и Pt являются парамагнитными элементами.

Ранее было установлено, что водород, растворяясь в Pd, способен уменьшать и совершенно лишить Pd каталитической активности в отношении гидрирования бензола [19]. То же самое имеет место в случае введения Ag и Cu в Pd. При этом каталитическая активность Pd в отношении гидрирования бензола, по мере увеличения в Pd содержания Ag и Cu, уменьшаясь, достигает нуля при содержании Ag или Cu в пределах 65—70 ат. %, т. е. близких к тем, при которых уничтожается также парамагнетизм паладия (53—55 ат. %).

Изученные в настоящей работе Pd + Pt катализаторы, состав которых изменялся в широком пределе отношений Pd : Pt от 10 : 1 до 1 : 10, ни при одном соотношении Pd : Pt не оказались каталитически неактивными в отношении гидрирования бензола. Вместе с тем и парамагнетизм этих систем ни при одном соотношении Pd : Pt не достигает нуля, а наименьшее значение парамагнетизма, которое устанавливается у Pd + Pt твердых растворов, начиная от содержания 65—70 ат. % Pt и до 100% Pt, представляет еще значительную величину.

Вопреки всему этому, введение Au в Pd не снижает каталитическую активность Pd в отношении гидрирования бензола [5]. Это обстоятельство кажется противоречивым с действием водорода, Ag и Cu на каталитическую активность Pd в отношении той же реакции гидрирования бензола. Действие Au на каталитическую активность Pd в отношении названной реакции нами изучается дополнительно, однако уже теперь можно высказать следующее предположение об отмеченном противоречии. При введении в Pd водорода, Ag и Cu электроны последних заполняют свободные *s* — *d*-электронные уровни палладия, сопровождающиеся спариванием спинов. Вследствие этого парамагнетизм палладия уменьшается и при полном заполнении свободных *s* — *d* уровней палладия сводится к нулю. При полном спаривании всех электронных спинов электронное взаимо-

действие катализатора с реагирующими веществами прекращается, и катализатор теряет свою активность, что наблюдается в случае введения водорода, Ag и Cu в Pd. Однако спарившиеся электронные спины при поглощении достаточного количества энергии могут быть возбуждены и распарены, что особенно легко будет происходить, если это требует небольшого возбуждения. Возможно с таким явлением мы встречаемся при введении Au в Pd. При введении Au в Pd магнитная восприимчивость палладия уменьшается и при определенном содержании Au становится равной нулю. Это говорит о спаривании электронных спинов. Однако при этом каталитическая активность палладия не уменьшается. Возможно, это происходит вследствие возбуждения и распаривания электронных спинов за счет теплоты реакции. Все это, в свою очередь, должно означать, что при различных реакциях данная примесь в основном каталитическом веществе будет вести себя различно.

Следует также, что минимумом каталитической активности обладают Pd + Pt катализаторы с небольшим отношением Pd : Pt, лежащим в пределах 1 : 1—1 : 2 (см. кривую *1* рис. 3). В наших опытах мы определяли активность одинаковых весовых количеств Pd + Pt смешанных катализаторов, имеющих переменный состав. Возможно, это — не безупречная методика в данном случае. Но если бы мы брали одинаковое число г-атомов Pd + Pt катализаторов и, следовательно, переменное весовое количество их (что имеет свои минусы), все же из сопоставления зависимости процента гидрирования от весового количества катализатора вытекает, что мы имели бы минимум активности в той же области соотношений Pd : Pt. Такое соотношение Pd : Pt, при котором каталитическая активность делается минимальной, лежит в области, в которой магнитная восприимчивость Pd + Pt сплавов также приобретает минимальное значение. Нам кажется, что это не является случайным.

## Выводы

1. На примере гидрирования бензола изучены активности совместно осажденных, сложных Pd + Pt катализаторов, компоненты которых являются каталитически активными в отношении названной реакции. Соотношение Pd : Pt в этих катализаторах изменялось в широких пределах, от 1 : 10 до 10 : 1.

2. Установлено, что при постепенном увеличении Pt в катализаторе, т. е. уменьшении отношения Pd : Pt, каталитическая активность, уменьшаясь, достигает минимума и затем вновь возрастает.

3. Найдено, что при небольших содержаниях Pt в Pd и Pd в Pt активности катализаторов оказываются больше аддитивной активности их составных частей, т. е. в этих случаях имеет место взаимное активирование Pd и Pt.

4. Обнаружено, что ни при одном соотношении Pd : Pt каталитическая активность этих систем не становится равной нулю. Возможно это имеет определенную связь с тем, что при введении Pt в Pd магнитная восприимчивость уменьшается, но ни при одном соотношении Pd : Pt не достигает нуля.

5. Отмечено, что минимумом каталитической активности обладает Pd : Pt катализатор с небольшим отношением Pd : Pt, лежащим в области от 1 : 1 до 1 : 2, и что минимальную магнитную восприимчивость преобретают сплавы, начиная примерно с тех же соотношений.

6. Показано, что имеется определенное соответствие между действием водорода, Ag и Cu при введении их в Pd на магнитные и каталитические свойства. При введении водорода, Ag и Cu в Pd уничтожается как парамагнетизм палладия, так и его каталитическая активность в отношении гидрирования бензола. Введение Pt в Pd не приводит к полному уничтожению ни парамагнетизма, ни каталитической активности (в отношении гидрирования бензола) этих систем.

7. Отмечено, что хотя при введении Au в Pd парамагнетизм палладия также уничтожается, однако Au на каталитическую активность Pd существенно не влияет. Возможно это несоответствие (по сравнению с симбатным действием водорода, Ag и Cu на магнитные и каталитические свойства Pd) объясняется образованием в ходе каталитической реакции неспаренных электронов.

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступила 31.VII.1957

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Алчуджан и Е. Т. Кристостурян, Сб. наун. тр. Ереванск. политехн. ин-та. Сер. хим.-технол., вып. 16, 137, 1957.
2. Е. Т. Кристостурян, Кандидатская диссертация, Ереван, 1954.
3. А. А. Алчуджан и Е. Т. Кристостурян, Изв. АН АрмССР. Сер. хим., т. X, № 5, 333, 1957.
4. B. Svensson, Ann. Physik, 14. 699, 1932.
5. E. Vogt, Z. Elektrochem., 37, 460, 1931.
6. В. А. Немилов, Т. А. Видусов, А. А. Рудницкий и М. М. Пуцыкина, Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, вып. 20, 221, 1947.
7. W. Geibel, Z. anorgan. Chem., 70, 242, 1911.
8. F. Schulze, Phys. Z., 12, 1028, 1911.
9. J. Van Leimpt, Recueil trav. chim. Pays-Bas, 45, 203, 1926.
10. А. И. Стеценко и И. Л. Твердовский, Ж. физ. химии, 26, 648, 1952.
11. A. S. Sieverts, E. Jurisch u. A. Metz, Z. anorgan. Chem., 92, 329, 1915.
12. E. Vogt, Ann. Physik, 5, 1, 1932.
13. Я. Г. Дорфман, Магнитные свойства и строение вещества, ГИТТЛ, Москва, 1955, стр. 274—275.
14. А. А. Введенский, Бюллетень ГИВД, № 4, 1933.
15. В. Р. Жаркова, А. В. Фрост, Ж. общ. химии, 2, 534, 1932.
16. А. А. Алчуджан и А. В. Фрост, Ж. физ. химии, 26, 1007, 1952.
17. Loew, Ber., 23, 289, 1890.
18. Biggs, Philos. Mag., 32, 131, 1916; B. Svensson, Ann. Physik, 18, 299, 1933; A. Sieverts u. W. Danz, Z. phys. Chem. B 38, 61, 1937.
19. А. А. Алчуджан и А. В. Фрост, Ж. физ. химии, 26, 1007, 1015, 1952; А. А. Алчуджан, Ж. физ. химии, 26, 1591, 1600, 1730, 1952.

---

## CATALYTIC PROPERTIES OF THE SYSTEM Pd+Pt

*A. A. Alchudzhan* and *M. A. Indzhikyan (Yerevan)*

### Summary

Coprecipitated Pd + Pt catalysts have been studied with respect to the hydrogenation of benzene, as example. It has been shown that as the Pd : Pt ratio falls the catalytic activity diminishes, attaining a minimum after which it again increases. Minimum catalytic activity lies in the region of Pd : Pt values between 1:1 and 1:2. It has been observed that just as with addition of Pt to Pd the paramagnetism of the solid Pt + Pd solutions decreases, but does not reach zero; the catalytic activity also does not become zero, whatever the value of Pd : Pt. Least catalytic activity and lowest paramagnetism are exhibited in the same region of Pd : Pt values.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 7

# О ЗАВИСИМОСТИ РАБОЧЕЙ ЕМКОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ОЧИЩАЕМОЙ НА КОЛОНКЕ СОЛИ

*А. М. Гурвич*

Одним из важных показателей эффективности хроматографического разделения катионов является рабочая емкость колонки, под которой — для случая разделения двух катионов путем фильтрации раствора через колонку—мы будем понимать количество обладающего большей сорбируемостью катиона (в *мг-экв* на 1 *г* сорбента), которое может быть с заданной степенью полноты отделено от второго катиона.

В условиях конкуренции между двумя адсорбирующимися ионами рабочая емкость колонки зависит не только от размеров поверхности сорбента, содержания в нем способных к обмену групп и от режима работы колонки, но и от исходных концентраций разделяемых ионов. Этот последний фактор играет особенно существенную роль при отделении больших количеств одного катиона от малых примесей другого, даже в тех случаях, когда разница в сорбируемости между ними весьма велика.

Закономерности изменения рабочей емкости в таких условиях мы изучали на примере отделения меди от сульфата кадмия на колонках $Al_2O_3$ «для хроматографии», происходящего с такой полнотой, что медь в фильтрате колориметрическими методами анализа с предельной чувствительностью $\sim 1 \cdot 10^{-9}$ *г* Cu/*мл* не обнаруживается [1]. Последнее обстоятельство позволило использовать данный метод в препаративной химии люминофоров для получения ультрачистых препаратов CdS [1, 2].

## Экспериментальная часть

Исследование проводилось на колонках $Al_2O_3$ «для хроматографии» высотой $\sim 70$ *мм*. Колонки готовились в сухом виде [3], а затем пропитывались дистиллированной водой. Исходный раствор содержал 135 *г/л* $CdSO_4$. Концентрация меди $c$ изменялась в пределах 0,02—0,0005 *мг-экв/мл*. Чтобы предотвратить осаждение основных солей меди еще до попадания раствора в колонку, pH его доводился подкислением до 3,4. Раствор профильтровывался через колонку без принудительного давления. Фильтрат собирался порциями по 2 *мл* и анализировался качественно на содержание меди аммиаком или — при малых концентрациях меди — способом, основанным на каталитическом ускорении ионом $Cu^{2+}$ реакции окисления перекисью водорода фенолфталина в фенолфталеин [4]. Вследствие того что концентрация меди в фильтрате нарастает при проскоке очень резко, проскок меди фиксируется почти одновременно обоими способами, несмотря на их различную чувствительность. Определение момента проскока облегчается тем, что медь даже при концентрации ее 0,00005 *г-экв/мл* дает на колонке хотя и бледную, но все же заметную голубую зону.

Найденные значения рабочей емкости $E$ колонок довольно хорошо описываются уравнением:

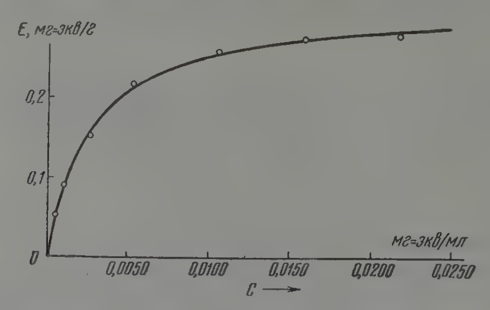
$$E = E_{\infty} - \alpha \frac{E}{c}, \tag{1}$$

являющимся преобразованным уравнением Лэнгмюра. По найденным отсюда графическим способом значениям $E_{\infty}$ и $\alpha$ построена кривая

$$E = \frac{0{,}315\, c}{0{,}00255 + c}, \tag{2}$$

показанная на рисунке. Экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на эту кривую.

Во второй серии опытов, проводившихся на другом образце окиси алюминия «для хроматографии» в условиях, незначительно отличавшихся




Зависимость рабочей емкости колонки окиси алюминия от концентрации меди в исходном растворе при очистке $CdSO_4$ от Cu

от описанных выше, при варьировании концентрации меди в пределах 0,02—0,00005 *г-экв/мл*, были получены данные, которые также укладываются на кривую лэнгмюровского типа ($E_\infty = 0{,}304$; $\alpha = 0{,}00282$).

## Обсуждение результатов

Учитывая малую скорость фильтрации раствора через колонку, быстроту достижения «первого стационарного равновесия» [5] сорбции катионов на $Al_2O_3$ и большое различие в сорбируемости ионов меди и кадмия, проявляющееся как в полноте их разделения, так и в резкости проскока $Cu^{2+}$, примем, что так называемая «область градиента» [6] пренебрежимо мала и что в отработанном слое колонки достигнута стационарная концентрация сорбированных ионов. В таком случае концентрация сорбированной меди будет связана с концентрацией $Cu^{2+}$ в растворе, находящемся в порах сорбента и в промежутках между его зернами, зависимостью вида (2), причем входящее в это уравнение значение концентрации меди не будет отличаться от исходного.

Таким образом подчинение адсорбции катионов и их смесей на окиси алюминия уравнению Лэнгмюра может служить причиной найденной зависимости рабочей емкости колонки $Al_2O_3$ при разделении кадмия и меди от концентрации последней (ср. [7, 8]). Действительно, как указывалось в литературе [9], изотерма адсорбции катионов из их смесей на окиси алюминия довольно хорошо описывается уравнением Лэнгмюра.

Однако при малых концентрациях меди нельзя пренебречь наличием в растворе некоторого количества кислоты. Простой учет факта вытеснения меди $H^+$-ионами при их постоянной концентрации в растворе приводит к уравнению типа (2) даже в предположении независимости концентрации меди в ее зоне от концентрации $CuSO_4$ в растворе. О том, что такое вытеснение действительно имеет место, свидетельствует образование в верхней части колонки светлой, почти белой зоны.

Тот факт, что и при более высоком pH раствора (до 6,0) в области малых концентраций меди наблюдается приблизительно линейная зависимость между рабочей емкостью колонок и концентрацией $Cu^{2+}$, показывает, что качественно зависимость $E$ от $c$ остается той же самой и при отсутствии сколько-нибудь значительных количеств кислоты.

Скорее всего зависимость (2), найденная в описанной серии опытов, обусловлена совокупным влиянием конкурирующей адсорбции большого

избытка относительно слабо сорбирующейся соли ($CdSO_4$) и небольшого количества сильно сорбирующейся кислоты.

Из уравнения (2) вытекает следующее практически важное следствие. При малых значениях концентрации меди — порядка стотысячных долей *мг-экв/мл*, т. е. ~$1 \cdot 10^{-3}$% Cu в пересчете на $CdSO_4$, и менее — можно пренебречь величиной $c$ в знаменателе правой части уравнения (2). В результате получим

$$\frac{E}{c} = \text{const}. \qquad (3)$$

В то же время имеем

$$Vc = Em, \qquad (4)$$

где $V$ — объем очищенного — до проскока меди — раствора; $m$ — количество $Al_2O_3$ в колонке. Отсюда

$$\frac{V}{m} = \frac{E}{c} = \text{const}, \qquad (5)$$

т. е. объем раствора, который может быть очищен от меди на 1 *г* сорбента, не зависит от концентрации меди в исходном растворе, если эта концентрация не превышает нормы, предусмотренной для сернокислого кадмия квалификации «х. ч.» [10]. В условиях описанной серии опытов $V/m = 0{,}315 / 0{,}00255 = 123$ *мл/г*; следовательно, на 1 *г* $Al_2O_3$ «для хроматографии» можно очистить от меди ~ 20,5 *г* $CdSO_4 \cdot {}^8/_3\ H_2O$.

Качественно аналогичную зависимость рабочей емкости колонки от содержания примесей в очищаемом растворе соли мы наблюдали при отделении меди от сульфата цинка на колонке из смеси окиси алюминия с окисью цинка [1, 11]. Существование такой зависимости весьма благоприятно для практической работы, так как содержание примесей в различных партиях очищаемой соли, оставаясь в пределах нормы, может отличаться в десятки раз.

Конкурирующая адсорбция большого избытка более слабо сорбирующегося катиона, приводящая к уменьшению угла наклона касательной к кривой $E(c)$ в начале координат к оси абсцисс, имеет существенное значение и в аналитической химии, определяя предел чувствительности хроматографических методов открытия катионов в присутствии большого избытка посторонних солей.

## Выводы

1. Установлено, что зависимость рабочей емкости колонки $Al_2O_3$ от концентрации меди в растворе при постоянной концентрации сульфата кадмия удовлетворительно описывается уравнением лэнгмюровского типа.

2. В области малых концентраций меди объем раствора сернокислого кадмия, который может быть очищен от меди на 1 *г* сорбента, не зависит от концентрации меди в исходном растворе.

Министерство здравоохранения РСФСР
Научно-исследовательский институт
рентгенологии и радиологии

Поступила
17.VIII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Гурвич, Т. Б. Гапон, М. С. Рабинович, Хим. пром-сть, № 1, 31, 1956.
2. А. М. Гурвич, Т. Б. Гапон, М. С. Рабинович, Материалы 5-го совещания по люминесценции, Тарту, 1957, стр. 363.
3. Т. Б. Гапон, Е. Н. Гапон, Ж. аналит. химии, 3, 203, 1948.

4. А. В. Москвин, Катодолюминесценция, ч. II, Гостехтеоретиздат, 1949, стр. 230.
5. Н. А. Шилов, Л. К. Лепинь, Вестн. Ломоносовского физико-химического общества в Москве, 1, вып. 1, 19, 1919.
6. Н. А. Шилов, Л. К. Лепинь, С. А. Вознесенский, ЖРХО, 61, 1107, 1929.
7. С. Классон, Адсорбционный анализ смесей, Госхимиздат, 1950, стр. 62.
8. С. Классон, Сборник «Хроматография», ИИЛ, 1949, стр. 53.
9. F. Umland, W. Fischer, Naturwissenschaften, 40, 439, 1953.
10. Ю. В. Карякин, Чистые химические реактивы.
11. Т. Б. Гапон, А. М. Гурвич, А. А. Метцлер, М. С. Рабинович, В. В. Струков, Л. А. Усатова, Авторское свидет. 101183, 29 сентября 1953 г.

---

## DEPENDENCE OF THE WORKING CAPACITY OF THE ALUMINA CHROMATOGRAPHIC COLUMN ON THE IMPURITY CONTENT OF THE SALT UNDERGOING PURIFICATION IN THE COLUMN

*A. M. Gurvich (Moscow)*

Summary

The relations between the changes in the working capacity of the alumina column and the content of impurities in the salt undergoing purification have been studied on the example of the separation of copper from cadmium sulfate.

It has been found that the working capacity of the $Al_2O_3$ column as a function of the copper concentration in the solution at constant cadmium sulfate concentration is satisfactorily described by an equation of the Langmuir type.

The possible reasons for the existence of such a correlation have been examined. A consequence of this relation is that in the region of small concentrations of impurities the volume of the salt solution per gram of sorbent, capable of being purified chromatographically, is independent of the initial concentration of the impurity.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 7

# ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В МОЛЕКУЛАХ *n*-ДИПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА

*П. П. Шорыгин*

В некоторых дипроизводных бензола заместители влияют на свойства молекулы почти независимо. Однако большей частью аддитивности их влияния не наблюдается. Попытки описать химические и физические свойства дипроизводных бензола при помощи независимых констант или инкрементов, характеризующих заместители (ср., например, данные для спектров поглощения в работе [1]), фактически не привели к удовлетворительным результатам. Отклонения от аддитивности проявляются в дипольных моментах, в энергии образования молекулы, оптических и других свойствах (см., например, [2]), причем у *n*-производных эти отклонения выражены более резко, чем у *м*-производных.

Для того чтобы получить представление об особенностях в свойствах ароматических соединений, в которых имеются одновременно два заместителя, мы сопоставим в таблице результаты исследования трех типов соединений:

$$X-C_6H_5,\quad X-C_6H_4-NO_2 \text{ и } X-C_6H_4-NR_2,$$

с различными заместителями X. В таблице использованы усредненные литературные данные для дипольных моментов и спектров и данные наших измерений, приведенные в статьях [3, 5], а также данные [4].

Таблица показывает, как влияют группы $NO_2$ и $NR_2$ на частоты колебаний в группах X (о влиянии X на частоты $NO_2$ и другие см. в табл. 2 в статье [5]) и как влияет группа X на спектры поглощения и дипольные моменты нитросоединений и диметиланилина.

Для сравнений с химическими свойствами здесь представляли бы большой интерес данные о влиянии заместителей X на реакционную способность нитросоединений и диметиланилинов; к сожалению, такие данные очень немногочисленны, и мы вынуждены были ограничиться сведениями о других соединениях, в которых реагирующие группы по электроотрицательности имеют сходство с $NO_2$ или, соответственно, с $NR_2$.

Значения $\Delta\mu$ (таблица) характеризуют расхождения между наблюдаемыми дипольными моментами $\mu$ и данными расчета по схеме векторной аддитивности моментов отдельных групп, входящих в состав молекулы, т. е. дополнительное смещение электронов (в направлении от X к бензольному кольцу), вызванное взаимным влиянием атомных групп.

Для удобства рассмотрения все заместители X в таблице разделены на четыре группы. В двух последних группах — заместители с явно выраженными электроположительными (III группа) и электроотрицательными (IV группа) свойствами.

**Признаки взаимного влияния заместителей в молекулах**
**X — ⬡ — $NO_2$ и X — ⬡ — $NR_2$**

| X | $\Delta\mu$ | | | $\Delta\lambda_1$ при введении X | | | $\Delta\omega_X$ | | | $\sigma$ пара | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | AlkX → PhX | $X \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ | $X \cdot C_6H_4 \cdot NR_2$ | $C_6H_6$ | $PhNO_2$ | $PhNR_2$ | AlkX → PhX | PhX → $\to O_2N \cdot C_6H_4 \cdot X$ | PhX → $\to R_2N \cdot C_6H_4 \cdot X$ | $X \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ | $X \cdot C_6H_4 \cdot OH$ |
| H | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| F | 0,2 | 0,1 | 0,2 | 0 | 6 | —3 | — | — | — | 0,05 | 0 |
| Cl | 0,2 | 0,15 | —0,3 | 13 | 16 | 8 | — | — | — | 0,2 | 0,2 |
| Br | 0,2 | 0,15 | —0,4 | 13 | 19 | 8 | — | — | — | 0,2 | 0,2 |
| J | 0,2 | 0,40 | —0,45 | 29 | 36 | 14 | — | — | — | 0,3 | 0,3 |
| C = C | 0,1 | 0,35 | —0,45 | 43 | 39 | 45[в] | —10 | — | — | — | — |
| $C_6H_5$ | 0,3[а] | 0,3 | —0,45 | 45 | 43 | 45[в] | — | — | — | 0 | 0,15 |
| R | 0,35 | 0,1 | 0 | 3 | 12 | 3 | — | — | — | —0,15 | —0,15 |
| $CR_3$ | 0,5 | 0,1 | — | 4 | 13 | — | — | — | — | —0,2 | —0,1 |
| OH | 0,7 | 0,7 | — | 11 | 33 | | —38 | —16 | 7[в] | —0,35 | —0,15 |
| OR | 0,9 | 0,4 | —0,1[б] | 8 | 40 | —5[г] | — | — | — | —0,3 | —0,15 |
| SH | 0,5 | — | — | 34 | 53 | — | —40[в] | — | — | 0,1 | — |
| SR | 0,5 | 0,6 | — | 53 | 74 | 8[в] | — | — | — | 0 | 0,1 |
| SeR | 0,4 | 0,6 | — | 47 | — | — | — | — | — | — | — |
| $NH_2$ | 0,9 | 1,0 | — | 30 | 67 | 0[г] | 90[в] | 25 | —12 | —0,7 | —0,15 |
| $NR_2$ | 1,5 | 1,4 | —0,1[б] | 48 | 101 | 10 | — | — | — | —0,8 | —0,15 |
| $CH_2Cl$ | —0,3 | 0,1 | — | 15 | 6 | — | — | — | — | 0,2 | — |
| $CCl_3$ | —0,55 | — | —0,5[в] | 22 | 3 | — | — | — | — | 0,4 | 0,5 |
| $SO_2R$ | —0,4 | — | —0,85 | 14 | —5 | 24 | 16 | 3 | —17 | 0,6 | 1,0 |
| CN | —0,4 | — | —1,2 | 23 | 0[г] | 30 | —23 | 6 | —15 | 0,6 | 1,0 |
| COOR | —0,2 | — | —0,9 | 27 | 2 | 50 | —24 | 4 | —15 | 0,5 | 0,65 |
| COR | —0,5 | — | —1,0 | 36 | 7 | 65 | —29 | 9 | —22 | 0,4 | 0,9 |
| CHO | —0,55 | 0,1[б] | —1,4 | 40 | 6 | 75 | —23 | 7 | —27 | 0,4 | 1,1 |
| $NO_2$ | —0,9 | — | —1,5 | 50 | 3 | 103 | —34 | 9 | —29 | 0,7 | 1,2 |
| NO | —0,8 | — | —2,2 | 78 | 18[г] | 138 | — | — | —28[д] | — | ~1,5 |

Примечание к таблице: а) $\Delta\mu = 0{,}3$ для бездипольной молекулы дифенила получается в результате расчета по стандартному методу — сравнением $\mu$ MeX и PhX; если сравнивать моменты HX и PhX должен, конечно, получится нуль; б) $\Delta\mu = 0{,}1$ для X = CHO должно означать, что в молекуле OCH — ⬡ — $NO_2$ группа CHO несколько менее полярна, чем в PhCHO. Однако точность определения $\Delta\mu$ недостаточна для того, чтобы можно было считать это установленным, тем более что дипольный момент всей молекулы зависит не только от одной группы. Аналогичное можно сказать про все другие цифры, отмеченные буквой б; в) по приблизительной оценке по данным для сходных соединений; г) по приблизительной оценке для гептановых растворов, сделанной на основании литературных данных для спиртовых растворов; д) отнесение линии к группе N = O не вполне достоверно.

В формулах атомы водорода при углероде опущены; R — метильная группа; $SO_2$ — сульфонная группа. $\Delta\mu$ — во втором столбце таблицы — разность векторов $\mu$AlkX (метил- и этилпроизводных) и PhX; $\Delta\mu$ — в третьем столбце — разность между наблюдаемым моментом $n = X - C_6H_4 - NO_2$ и векторной суммой моментов $- X - C_6H_5$ и $C_6H_5 - NO_2$; $\Delta\mu$ в четвертом столбце — разность между моментом $n = X - C_6H_4 - NR_2$ и векторной суммой моментов $X - C_6H_5$ и $C_6H_5 - NR_2$.

Знак «минус» означает, что вектор $\Delta\mu$ направлен от бензольного кольца в сторону X. В действительности направление этого вектора у несимметричных молекул может заметно отклоняться от оси симметрии бензольного кольца $C_1 \ldots C_4$, поэтому знак $\Delta\mu$ в таблице имеет условное значение. $\Delta\lambda_1$ (в m$\mu$ по данным для растворов в гептане) показывают, насколько смещается полоса поглощения бензола (202 m$\mu$), нитробензола (252 m$\mu$) и диметиланилина (250 m$\mu$) при введении заместителя X в пара-положение. Точность $\Delta\lambda$ около $\pm 2$ m$\mu$.

$\Delta\omega_X$ — изменения частоты колебаний атомов в группе X (валентное колебание C = C, O — H, S — H, $NH_2$, $SO_2$, C ≡ N, C = O, $NO_2$, N = O при переходе от алифатических соединений AlkX к ароматическим PhX, от PhX к $O_2N$ — ⬡ — X и от PhX к $R_2N$ — ⬡ — X. Для разветвленных групп ($NH_2$, $SO_2$, $NO_2$) имеется в виду симметричное колебание. Данные относятся к разбавленным растворам в $CCl_4$ или бензоле.

В двух последних столбцах даны значения констант Хаммета $\sigma$ пара, определенных преимущественно по константам диссоциации бензойных кислот и некоторым реакциям других электроотрицательных групп (предпоследний столбец) и по константам диссоциации фенолов (последний столбец); эти данные заимствованы из литературы [6] и других.

Отклонения от аддитивности в дипольных моментах PhX имеют несомненную связь с различиями в электронной плотности у атомов, лежащих в пара-положении. Следует отметить, что «химический сдвиг» $\delta$, соответствующий атомам водорода в пара-положении в спектрах протонного магнитного резонанса [7], дает приблизительно такую же последовательность заместителей X, как и $\Delta\mu_{PhX}$ (рис. 1).

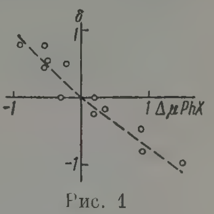


Рис. 1

Судя по данным для дипольных моментов, смещение электронов от электроположительной группы X в направлении к бензольному кольцу в молекулах *n*-$XC_6H_4NO_2$ значительно больше, а у *n*-$XC_6H_4NR_2$— меньше, чем в молекулах $C_6H_5X$. Можно сказать, что группа—$C_6H_4$—$NO_2$ имеет более сильно выраженные электроноакцепторные свойства, чем —$C_6H_5$, а группа — $C_6H_4$ — $NR_2$ — наоборот. Различия в электронодонорной способности заместителей X проявляются в моментах молекул *n*-$XC_6H_4NO_2$ более рельефно, чем в моментах $C_6H_5X$, а в молекулах *n*-$XC_6H_4NR_2$ их уловить уже труднее. Различия в электроноакцепторной способности электроотрицательных групп, напротив, более ярко проявляются в моментах *n*-$XC_6H_4NR_2$, слабее в моментах $C_6H_5X$ и еще слабее в моментах *n*-$XC_6H_4NO_2$.

Рис. 2 дает некоторое ориентировочное представление о том, какая существует связь между аномалиями в дипольных моментах соединений *n*-$XC_6H_4NO_2$ и *n*-$XC_6H_4NR_2$ и аномалиями в моментах $C_6H_5X$ (на рис. 2 нанесены на оси абсцисс).

Рис. 2

Можно было ожидать, что чем больше $\Delta\mu$ у молекул PhX с электроположительными X, тем больше $\Delta\mu$ у молекул *n*-$XC_6H_4NO_2$. В действительности наблюдается довольно большой разброс точек (рис. 2) и можно говорить лишь о некоторой тенденции к этому. Причина отчасти лежит в том, что из-за неточности сведений о направлениях векторов $\mu$ отдельных групп значения $\Delta\mu$ определены гораздо менее точно, чем $\mu$; точность $\Delta\mu$ для молекул с несимметричными заместителями не превышает $\pm 0{,}1$*. Более важным обстоятельством является то, что электронодонорная способность заместителей зависит от специфики взаимного влияния атомных групп, и ее не удается охарактеризовать каким-либо независимым инкрементом.

Само разделение заместителей на электроположительные и электроотрицательные облегчает систематизацию экспериментальных данных, но имеет все же ограниченное значение.

Введение заместителей X почти во всех случаях приводит к приближению рассматриваемых полос поглощения (т. е. к увеличению длины волны) и к некоторому усилению их (таблица). По влиянию на $\lambda_1$ молекул PhX электроположительные и электроотрицательные группы X весьма сходны **, в то же время в спектрах *n*-$XC_6H_4NO_2$ резко выражено влия

---

* В литературе часто приводятся данные для $\Delta\mu$ с точностью до одной сотой; их не следует, однако, переоценивать.

** То обстоятельство, что заместители X обоих типов влияют на оптические свойства соединений PhX в одинаковом направлении, можно объяснить тем, что в обоих

ние электроположительных X и слабо — влияние электроотрицательных X, а в спектрах $n$-$XC_6H_4NR_2$, наоборот*. Эти соотношения качественно представлены двумя кривыми на рис. 3. Заместители $H_2C = CH$. и $C_6H_5$· сильно влияют на спектры поглощения всех трех типов соединений; соответствующие точки на графике лежат значительно выше обеих кривых.

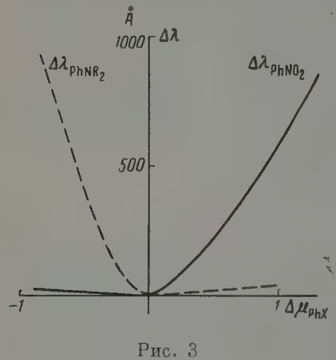


Рис. 3

Значения $\Delta\omega_X$ (таблица) свидетельствует о том, что сопряжение с бензольным кольцом приводит к снижению частоты колебаний атомов в группе X во всех соединениях, кроме аминов и сульфонов. Очевидно, что знак $\Delta\omega_X$ не зависит от того, происходит ли смещение электронов от X к бензольному кольцу, или наоборот (т. е. от знака $\Delta\mu_{PhX}$).

Если допустить, что $\omega_X$ зависит в основном от жесткости связей в X, то можно заключить, что жесткость связей OH, SH, CN, CO, NO при сопряжении понижается, а жесткость связей N—H и S—O повышается. Однако повышение частоты NH может быть вызвано также увеличением углов C — N — H и другими факторами, связанными с изменением валентного состояния N. Сделать заключение о повышении жесткости связей S—O тем более нельзя, так как частота $SO_2$ лежит в области, в которой расположены также другие частоты молекул ароматических соединений.

Если изменение $\omega_X$ при сопряжении X с бензольным кольцом действительно обусловлено изменением состояния связей в X, то следует ожидать, что введение $NO_2$ в пара-положение должно привести к усилению эффекта, наблюдаемого в частотах электроположительных групп $NH_2$ и OH и к ослаблению эффекта, наблюдаемого в частотах $SO_2$, CN, CO, $NO_2$ молекул PhX, а введение $NR_2$—наоборот. Так в действительности и происходит (см. таблицу); исключение в этом отношении составляют сульфоны.

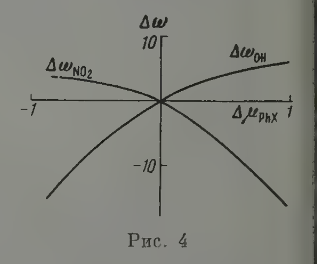


Рис. 4

Рис. 4 показывает, что на частоту электроотрицательной группы $NO_2$ электроположительные заместители влияют сильнее, чем электроотрицательные, а на частоту OH, наоборот.

Интересно, что при переходе от алифатических соединений RX к ароматическим PhX интенсивность полос валентных колебаний всех исследованных типов связей (C=O, C≡N, $SO_2$, N—H, O—H) в инфракрасных спектрах значительно возрастает. Это было замечено еще давно при исследовании нитрилов и кетонов [8] и затем в спектрах аминов [9], фенолов [10], сульфонов [11] и других. При введении в молекулы PhX электроотрицательных заместителей в пара-положение интенсивность полос электроотрицательных групп (CO, CN, $SO_2$) падает, а интенсив-

---

случаях при введении группы X возрастает число электронов, участвующих в сопряжении, и создаются дополнительные возможности для расщепления уровней электронного возбуждения.

* Если полоса поглощения у соединения PhX′ лежит ближе, чем у PhX″, то у соединения $n$-$X'C_6H_4X''$ она лежит приблизительно в той же области, где и полоса PhX′ (если оба заместителя электроположительны или оба электроотрицательны), или значительно ближе (если один из заместителей электроположителен, а другой электроотрицателен, и в некоторых других случаях, например, когда один из заместителей — $C_6H^{\cdot}_5$).

ость полос $NH_2$ и $OH$ возрастает. Хотя во многих случаях интенсивность оглощения возрастает вместе с увеличением полярности связей, нельзя тверждать, что такое соответствие имеется во всех перечисленных слуаях и, в частности, для связей N — H.

Принимая во внимание данные таблицы, а также данные для различых других соединений *n* - $XC_6H_4Y$ можно сказать, что признаки влияния аместителей X и Y выражены сильнее в тех случаях, когда один из них лектроотрицательный, а другой электроположительный, и гораздо слаее, когда оба заместителя электроотрицательны или оба электроположительны.

Это можно сказать не только про физические, но и про химические войства. Константы $\sigma$, которым первоначально пытались придать униерсальное значение, варьируют в широких пределах и зависят, в частноти, от того, идет ли речь, о влиянии друг на друга однотипных групп X Y или разнотипных. В первом случае константы $\sigma$ обычно оказываются начительно ближе к нулю, чем во втором (см. таблицу).

Некоторые заместители (например, Ph, Ph·CH : CH·), по влиянию на $\mu$ и также на $\lambda$) в соединениях *n* - $XC_6H_4NO_2$ ведут себя подобно электроположительным, а в соединениях *n* - $XC_6H_4NR_2$ подобно электроотрицательным группам. Очевидно, что это нельзя объяснить простым индуктивным влиянием на группы с большой поляризуемостью. Очень возможно, что различия в дипольных моментах производных дифенила и бензола отчасти связаны с делокализацией + или — заряда в системе бензольных колец.

Что касается йода, то он не изменяет частоты симметричного колебания нитрогруппы (которая вообще мало чувствительна к влиянию электроотрицательных заместителей), но по данным Кросса [12] существенно повышает частоту антисимметричного колебания.

Таким образом можно сказать, что йод влияет на $\omega_{NO_2}$, $\omega_{OH}$ константы диссоциации OH и COOH в молекулах *n* - $JC_6H_4X$ и также на $\mu$ молекул *n* - $JC_6H_4NR_2$, подобно электроотрицательным заместителям; однако, судя по $\lambda$ и $\mu$ молекул *n*-$JC_6H_4NO_2$ и по «химическому сдвигу» атома H в спектрах протонного магнитного резонанса *n*-$JC_6H_4H$, влияние йода может иметь и противоположный характер. Причины несоответствий в данных для $\omega_{NO_2}$ и $\mu$ *n*-йоднитробензола неясны.

Влияние различных галоидов имеет много общего, но оно убывает в ряду $J > Br > Cl > F$.

Сравнение данных для соединений с группами $X = CH_3$ и $C(CH_3)_3$ показывает, что существенных различий между ними не наблюдается. Обе группы ведут себя, как слабоэлектроположительные. Наиболее ощутимые различия отмечены в дипольных моментах PhX, но результаты измерений разных авторов для $PhCMe_3$ сильно различаются*.

На рис. 5 показано, какая существует связь между значениями $\sigma_2$ (взяты из последнего столбца таблицы, на рисунке обозначены кружками) и аномалиями в дипольных моментах соединений *n* - $XC_6H_4NR_2$ (см. таблицу), а также между $\sigma_1$ (взяты из предпоследнего столбца таблицы, на рисунке обозначены крестиками) и аномалиями в дипольных моментах *n* - $XC_6H_4NO_2$.

На всех графиках (рис. 1—5) наблюдается большой разброс точек; кривые можно рассматривать только как намечающуюся тенденцию.

Последовательности заместителей X, расположенных по степени их

* Матсен и Робертсон [13] считают, что «гиперконъюгация» группы $CH_3$ с бензольным кольцом уменьшается при замещении атомов H на метильные группы; они основывались на том, что ближняя полоса поглощения (~2600 Å) у $PhCMe_3$ лежит несколько дальше, чем у толуола. Однако в области более далеких и интенсивных полос наблюдается обратное. По расчетам Ихая [14] «энергия гиперконъюгации» у $PhCMe_3$ вдвое меньше, чем у толуола. Эти расчеты, однако, не настолько точны, чтобы можно было придавать им большое значение.

влияния на различные свойства, имеют много общего. Однако большого сходства было бы трудно ожидать. Нужно иметь в виду, что одни из измеряемых констант определяют свойства молекулы в основном состоянии, другие зависят от свойств электронно-возбужденного состояния; химические свойства (положение равновесия) зависят от влияния заместителей не только в начальном, но и в конечном продукте. Вместе с тем влияние заместителей различных типов на свойства молекул имеет неодинаковую природу.

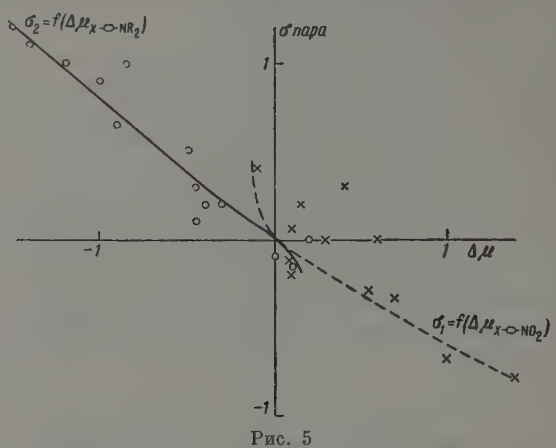



Рис. 5

О влиянии среды на результаты измерений уже было сказано раньше; мы обратим внимание на то, что константы σ, приведенные в таблице, определены по реакциям в водных или спиртовых растворах, в то время как другие цифры относятся к более индифферентным растворителям.

## Выводы

1. Группа $\cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ имеет более сильно выраженные электроноакцепторные свойства, чем $C_6H_5$; а группа $\cdot C_6H_4 \cdot NR_2$, наоборот. Различия в электронодонорной способности заместителей X проявляются более рельефно в дипольных моментах $n$ - $XC_6H_4NO_2$, слабее — в моментах $C_2H_5X$ и еще слабее — в моментах $n$ - $XC_6H_4NR_2$.

2. Электронодонорная способность заместителей зависит от специфики взаимного влияния атомных групп, и ее не удается сколько-нибудь точно (количественно) охарактеризовать каким-либо независимым инкрементом. Разделение заместителей на электроположительные и электроотрицательные облегчает систематизацию экспериментальных данных, но имеет ограниченное и условное значение. Введение различных заместителей X приводит почти во всех случаях к приближению и усилению ближних (длинноволновых) интенсивных полос поглощения.

3. Признаки влияния заместителей на физические и химические свойства в молекулах $n$-$XC_6H_4Y$ выражены сильнее в тех случаях, когда один из заместителей электроотрицательный, а другой электроположительный, и значительно слабее, когда оба заместителя электроотрицательны или оба электроположительны.

Последовательности заместителей, расположенных по степени их влияния на различные свойства молекул, имеют много общего. Рассмотрены факторы, определяющие различия в этих последовательностях.

Институт органической
химии АН СССР
Москва

Поступила
11. IX.1957

## ЛИТЕРАТУРА

1. Doub, Wandenbelt, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2715, 1947.
2. Curran, Palermiti, J. Amer. Chem. Soc., 73, 3733, 1951.
3. П. П. Шорыгин, З. С. Егорова, Ж. физ. химии, 32, 915, 1958; Докл. АН СССР, 117, 856, 1957.
4. В. Н. Васильева, В. П. Базов и М. А. Гейдерих, Ж. физ. химии, 33, 1524, 1959.
5. П. П. Шорыгин, З. С. Егорова, Докл. АН СССР, 118, 763, 1958.
6. Bordwell, Boutan, J. Amer. Chem. Soc., 78, 854, 1956; Jaffe, Chem. Rev., 53, 191, 1953.
7. Corio, Dailey, J. Amer. Chem. Soc., 78, 3043, 1956.
8. П. П. Шорыгин, Ж. физ. химии, 21, 1125, 1947.
9. Russel, Thompson, J. Chem. Soc., 483, 1955.
10. Tsubomura, J. Chem. Phys., 24, 927, 1956.
11. Rogers, J. Amer. Chem. Soc., 78, 1790, 1956.
12. Kross, Fassel, J. Amer. Chem. Soc., 78, 4225, 1956.
13. Matsen, Robertson, Chem. Rev., 41, 273, 1947.
14. J'haya, Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 377, 1952.

---

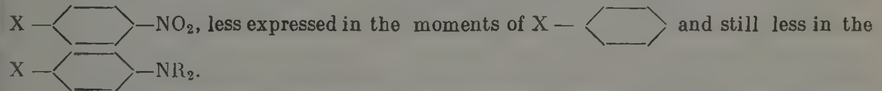
## MUTUAL INFLUENCE OF SUBSTITUENTS IN *p*-DISUBSTITUTED BENZENES

*P. P. Shorygin (Moscow)*

Summary

A study has been made of the mutual influence of substituents in molecules of *p*-disubstituted benzenes, as manifested in the Raman and ultraviolet absorption spectra and in the dipole moments.

The $\cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ group has more strongly pronounced electron-acceptor properties than $C_6H_5$, whereas the $\cdot C_6H_4 \cdot NR_2$ group is the contrary. The difference in the electron-donating properties of the substituents X is more clearly expressed in the dipole moments of the



X—$C_6H_4$—$NO_2$, less expressed in the moments of X—$C_6H_5$ and still less in the X—$C_6H_4$—$NR_2$.

The electron-donating capacity of the substituents depends upon the specific nature of the mutual influence of the atomic groups, and it is impossible to characterize it (quantitatively) to any degree of accuracy by means of an independent increment. Separation of the substituents into electropositive and electronegative facilitates systematization of the experimental data, but is of a limited and arbitrary significance.

The effect of the substituents on the physical and chemical properties of the molecules X—$C_6H_4$—Y is more strongly manifested in cases when one of the substituents is electronegative and the other electropositive and is much less when both substituents are electronegative or electropositive.

The series of derivatives arranged in conformity with the degree of their influence on the various properties of molecules have much in common. Factors causing differences in the series have been examined.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 7

# КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ ГЕКСАМЕТИЛЕНИМИН — ВОДА

## I. ПОГРАНИЧНАЯ КРИВАЯ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ — ЖИДКОСТЬ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

*И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Ю. В. Цеханская и Л. Р. Линшиц*

Центральным вопросом теории критических явлений, вокруг которого сосредоточены основные разногласия, оказался вопрос о форме пограничной кривой вблизи критической точки. Однозначное решение этого вопроса, непосредственно связанного с другими положениями классической теории критических явлений, позволило бы решить вопрос о правильности всей теории.

Из положений классической теории можно получить новые термодинамические соотношения [1—3], связывающие форму пограничной кривой вблизи критической точки со скачками производных некоторых свойств при переходе системы из гомогенного состояния в гетерогенное. Эти соотношения дали возможность исследовать форму пограничной кривой новым экспериментальным методом, допускающим однозначное толкование полученных результатов.

В предыдущих работах были исследованы методом скачка производной $(\partial v/\partial t)_{p,x}$ формы пограничных кривых вблизи критической точки систем фенол — вода [4] и триэтиламин — вода [5]. Пограничные кривые этих систем оказались параболами второй степени. Исследования скачка теплоемкости этих систем [6—8] привели к такому же выводу.

Дальнейшей своей задачей авторы считали накопление новых экспериментальных данных, полученных с большой точностью.

Для проверки теории особенно целесообразно исследовать целый ряд свойств какой-либо одной системы. Это облегчает взаимный контроль полученных результатов и позволяет более полно выявить особенности поведения вещества вблизи критической точки. Для такого исследования была выбрана система гексаметиленимин — вода. Для этой системы были изучены форма пограничной кривой вблизи критической точки, общее давление пара и парциальные давления компонентов, удельные веса, коэффициенты преломления, вязкости и, наконец, коэффициенты диффузии в широкой области температур и составов.

По данным [9], система гексаметиленимин — вода имеет замкнутую область гетерогенного равновесия жидкость — жидкость. Нижняя критическая точка, вблизи которой было проведено настоящее исследование, лежит при 66,9° С и 22,5 вес. % гексаметиленимина.

В качестве исходного вещества была использована техническая смесь гексаметиленимина с водой, содержавшая примерно 43 вес. % гексаметиленимина. Очистку смеси производили двух- и трехкратной перегонкой под вакуумом на цельнопаяной стеклянной колонке с насадкой Фенске (~40 теоретических тарелок). Во избежание контакта вещества с воздухом (при повышенных температурах гексаметиленимин в присутствии кислорода недостаточно устойчив) колонку и приемники перед перегонкой продували очищенным от кислорода азотом. Все манипуляции по приготовлению растворов, наполнению приборов растворами про-

изводили в камере, продуваемой азотом. О чистоте продуктов судили по воспроизводимости критической точки.

Критическую точку и температуры расслаивания растворов других составов определяли визуально в пробирках с притертыми пробками и магнитными мешалками. Состав раствора определяли с погрешностью 0,15—0,2 вес. % гексаметиленимина. Температуры расслаивания определяли с погрешностью до ± 0,1° С.

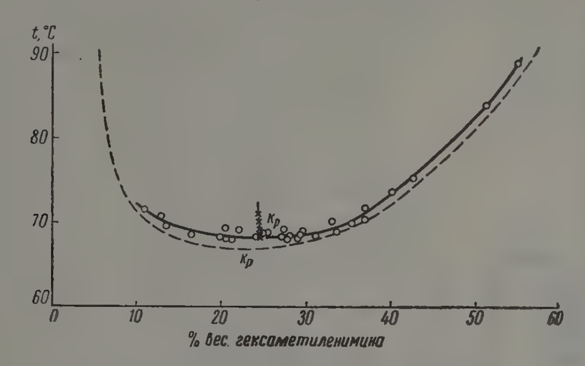



Рис. 1. Пограничная кривая $t - x$ системы гексаметиленимин — вода. Сплошная кривая — авторы; пунктирная — данные [9]

На рис. 1 приведена пограничная кривая $t - x$ ($x$ — весовая доля гексаметиленимина) системы гексаметиленимин — вода). На график нанесены данные, наблюденные как визуально в пробирках, так и при дилатометрических измерениях (см. ниже). Вероятная ошибка в проведении кривой по экспериментальным данным составляет ±0,06° С. Интерполированные данные приведены в табл. 1. По правилу прямолинейного диаметра были найдены критические параметры: $t_{кр} = 68{,}1°$ С, $x_{кр.} = 0{,}247$. Полученные данные отличаются от данных работы [9] (рис. 1), что можно объяснить недостаточной очисткой продуктов в работе [9].

Таблица 1

**Равновесие жидкость — жидкость в системе гексаметиленимин — вода**

| t, °C | Состав фаз, вес. % гексаметиленимина | | t, °C | Состав фаз, вес. % гексаметиленимина | |
|---|---|---|---|---|---|
| | фаза I | фаза II | | фаза I | фаза II |
| 68,1 | 24,7 | | 72,0 | 10,4 | 38,8 |
| 68,5 | 19,7 | 29,7 | 75,0 | — | 42,3 |
| 69,0 | 16,7 | 32,4 | 80,0 | — | 47,7 |
| 70,0 | 13,5 | 35,6 | 85,0 | — | 52,5 |
| 71,0 | 11,5 | 37,4 | 89,0 | — | 55,5 |

В первом из исследований системы гексаметиленимин — вода была изучена форма пограничной кривой вблизи критической точки методом скачка производной $(\partial v/\partial t)_{p,x}$. Для этого была определена зависимость объемов растворов постоянных составов от температуры в гетерогенной и гомогенной областях. Предварительные измерения, проведенные дилатометром, описанным з [10], показали, что скачок производной $(\partial v/\partial t)_{p,x}$ для этой системы мал. Поэтому авторы провели данное исследование весовым дилатометром [11—14], позволившим в пять раз увеличить точность измерений.

Авторы применили для исследования дилатометр (рис. 2), изготовленный из стекла Пайрекс, емкостью ~ 55 $см^3$. Раствор помещался в резервуаре *1* со стеклянной мешалкой, в которую впаян железный якорь *2*. Мешалку приводили во вращение постоянным магнитом *3*, связанным с мотором. В резервуаре же находилось и небольшое количество ртути, которая заполняла также узкую (диаметром ~ 2 *мм*) изогнутую трубку *4*. Загнутый книзу конец этой трубки был оттянут в тонкий капилляр *5* диаметром 0,15 *мм*, через который ртуть вытекала в чашечку *6* при расширении раствора. Дилатометр заполнялся через короткий капилляр. Плоский шлиф *7* капилляра закрывался оптически притертой пластинкой без смазки. Для лучшего уплотнения пластинка притягивалась к шлифу гайкой *8*. Для обеспечения перемешивания всего раствора, находившегося в дилатометре, и исключения потерь раствора через шлиф короткий капилляр заполняли ртутью.

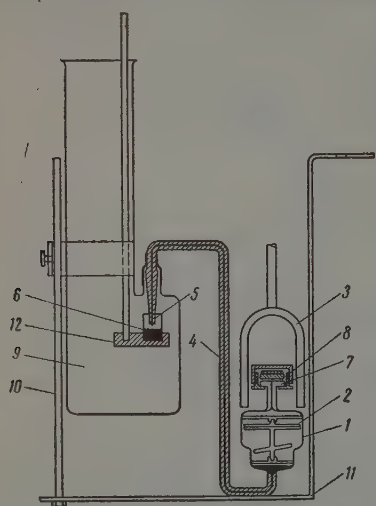



Рис. 2. Прибор для дилатометрических измерений

Для требуемой точности измерений было важно, чтобы термостатировался весь дилатометр. Поэтому измерительный прибор был устроен так (рис. 2), чтобы можно было погружать в воду термостата не только резервуар дилатометра, но и все его части, включая и капиллярную трубку, из которой вытекала ртуть. Для этого оттянутый конец капилляра *5* помещали в тубус стакана *9* и герметизировали это соединение эластичной каучуковой трубкой. Стакан, который мог перемещаться по вертикальной стойке *10*, и дилатометр закрепляли на одном штативе *11*. Верхняя часть стакана выступала над уровнем воды и над крышкой термостата. Под кончик капилляра дилатометра подводили чашечку с ртутью *6*, установленную на подставке *12*.

Заполнение дилатометра раствором и ртутью производили медицинским шприцем в камере, продуваемой очищенным от кислорода азотом. Раствор и ртуть тщательно дегазировали в самом дилатометре под вакуумом. Состав раствора определяли после опыта. Наполненный и взвешенный дилатометр устанавливали на штативе (рис. 2) и помещали в термостат перед смотровым окном. Конец капилляра дилатометра погружали в чашечку с взвешенной ртутью (во избежание испарения ртути во время опыта ее заливали дистиллированной водой) и начинали подогрев до заданной температуры. Измерения обычно производили в пределах трех градусов (на 1,5° ниже и выше температуры расслаивания) через интервалы в несколько десятых градуса вдали от пограничной кривой и в 0,05—0,1° при приближении к пограничной кривой.

После термостатирования и перемешивания раствора до достижения равновесия (достижение равновесия проверялось по воспроизводимости результатов) чашечку с ртутью опускали так, чтобы конец капилляра вышел из ртути. Так как ртуть при этом отрывалась не точно по краю трубки и столб ртути не доходил до самого конца капилляра, объем оттянутого конца капилляра *5* был калиброван для внесения поправки. Затем чашечку с ртутью заменяли другой, также с небольшим количеством взвешенной ртути. Подводили чашечку под капилляр дилатометра так, чтобы кончик его погружался в ртуть, и начинали разогрев до следующей заданной температуры.

Вынутую из термостата первую чашечку взвешивали, предварительно осушив находившуюся в ней ртуть, и определяли вес вытекшей из дилатометра ртути при данном повышении температуры.

После окончания опыта дилатометр с оставшейся ртутью взвешивали, затем выгружали из него ртуть и раствор, который подвергали анализу. Ртуть промывали, сушили и взвешивали. По разности весов заполненного дилатометра и сухой ртути и пустого дилатометра находили вес исследуемого раствора. Все взвешивания производили методом двойного взвешивания; веса пустого и наполненного дилатометра и веса ртути в чашечках приводили к весу в вакууме [15]. По весам раствора и ртути, находившейся в дилатометре при данной температуре, и объему дилатометра вычислялись удельные веса растворов данного состава (в гомогенной и гетерогенной областях) при различных температурах.

Объемы дилатометра при различных температурах определяли по объемам бидистиллята и ртути по описанной методике. Объемный коэффициент термического расширения стекла дилатометра составлял $1,3 \cdot 10^{-5}$ $(°C)^{-1}$, что согласуется с литературными данными [16] для стекла Пайрекс.

Термостатирование осуществляли с погрешностью ± 0,001—0,002° в термостате,

Таблица 2

**Удельные объемы растворов гексаметиленимин — вода**

| $t$, °C | Удельный объем, $г/см^3$ | $t$, °C | Удельный объем, $г/см^3$ |
|---|---|---|---|
| | 13,7 вес.% гексаметиленимина | | |
| 68,04 | 1,03647 | 69,76 | 1,03772 |
| 68,48 | 1,03680 | 69,97 | 1,03789 |
| 69,21 | 1,03732 | 70,18 | 1,03804 |
| 69,38 | 1,03745 | 70,63 | 1,03838 |
| 69,53 | 1,03755 | 71,13 | 1,03876 |
| 69,56 | 1,03758 | | |
| | 20,1 вес.% гексаметиленимина | | |
| 66,81 | 1,04400 | 68,40 | 1,04522 |
| 67,38 | 1,04444 | 68,62 | 1,04542 |
| 67,76 | 1,04474 | 69,01 | 1,04573 |
| 68,02 | 1,04494 | 69,41 | 1,04606 |
| 68,16 | 1,04505 | 69,85 | 1,04641 |
| 68,33 | 1,04517 | | |
| | 24,32 вес.% гексаметиленимина | | |
| 66,16 | 1,04894 | 68,41 | 1,05078 |
| 67,21 | 1,04977 | 68,64 | 1,05097 |
| 67,66 | 1,05014 | 68,84 | 1,05115 |
| 68,05 | 1,05045 | 69,07 | 1,05134 |
| 68,14 | 1,05053 | 69,60 | 1,05180 |
| 68,24 | 1,05062 | | |
| | 27,6 вес.% гексаметиленимина | | |
| 67,32 | 1,05427 | 68,86 | 1,05556 |
| 67,89 | 1,05474 | 68,93 | 1,05562 |
| 68,14 | 1,05495 | 69,15 | 1,05581 |
| 68,45 | 1,05520 | 69,32 | 1,05597 |
| 68,63 | 1,05536 | 69,50 | 1,05613 |
| 68,83 | 1,05553 | 69,82 | 1,05642 |
| | | 70,39 | 1,05693 |
| | 31,4 вес.% гексаметиленимина | | |
| 66,93 | 1,05910 | 68,53 | 1,06050 |
| 67,40 | 1,05951 | 68,72 | 1,06069 |
| 67,74 | 1,05981 | 69,04 | 1,06097 |
| 68,10 | 1,06012 | 69,44 | 1,06134 |
| 68,30 | 1,06029 | 70,06 | 1,06190 |
| 68,37 | 1,06035 | | |
| | 35,6 вес.% гексаметиленимина | | |
| 68,36 | 1,06634 | 69,88 | 1,06770 |
| 68,80 | 1,06673 | 70,10 | 1,06793 |
| 69,25 | 1,06714 | 70,32 | 1,06814 |
| 69,44 | 1,06732 | 70,53 | 1,06833 |
| 69,72 | 1,06757 | 70,74 | 1,06855 |
| 69,87 | 1,06770 | 70,97 | 1,06877 |
| | | 71,12 | 1,06892 |

описанном в [10]. Температуру измеряли ртутным термометром с ценой деления 0,1° С с точностью ± 0,05° С. Изменение температуры измеряли с точностью ± 0,001—0,002° метастатическим термометром с ценой деления 0,01° (отсчет показаний производили через лупу). В показания термометров вносили поправки на выступавший столбик ртути. В показания метастатического термометра вносили, кроме того, поправку на цену деления его шкалы в различных температурных интервалах.

Весовым дилатометром по описанному методу были измерены удельные объемы системы гексаметиленимин — вода шести составов при различных температурах (табл. 2). Изменения удельных объемов измеряли с погрешностью $\pm 2 \cdot 10^{-6}$ $см^3/г$.

Для всех исследованных составов растворов, в том числе и для состава, близкого к критическому (24,3 вес. % гексаметиленимина, рис. 3), на кривых удельный объем — температура имеются отчетливые переломы при температурах перехода системы из гомогенного состояния в гетерогенное. Температуры расслаивания, найденные визуально и по перелому кривых

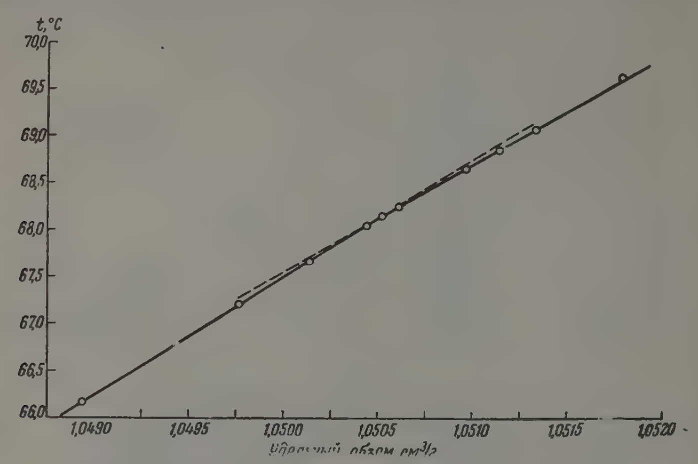



Рис. 3. Кривая $v - t$ системы гексаметиленимин — вода

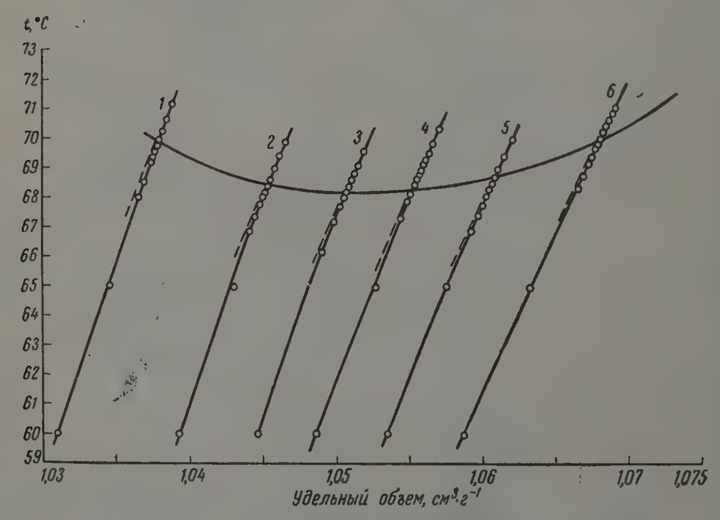



Рис. 4. Пограничная кривая $v - t$ системы гексаметиленимин — вода: *1* — 13,67; *2* — 20,12; *3* — 24,32; *4* — 27,56; *5* — 31,38 и *6* — 35,6 вес. % гексаметиленимина

$v - t$, совпадают в пределах нескольких сотых градуса. По полученным значениям объемов системы в точке перехода ее из однофазной области в двухфазную построена пограничная кривая $v - t$ (рис. 4) с линиями постоянных составов. Найденный по прямолинейному диаметру критический объем раствора равен 1,0510 *см³/г*.

По кривым объем — температура вычислены производные $(\partial v/\partial t)_{P,x}$ на пограничной кривой для гетерогенной и гомогенной областей и скачки

этой производной в точке пересечения пограничной кривой (рис. 5). График зависимости скачка производной $(\partial v/\partial t)_{P,x}$ построен по интерполированным значениям этих производных.

Для критического состава (24,7 вес. % гексаметиленимина) скачок производной равен $5{,}3\cdot10^{-5}$ *см*³/*г* °C. Данных о скачке теплоемкости в критической точке и о зависимости критической температуры от давления для этой системы нет. Поэтому авторы не могли сравнить полученные экспериментальные данные с вычисленными по скачку теплоемкости, как это было сделано для других систем [4, 5]. Вычислить же скачок производной $(\partial v/\partial t)_{P,x}$ по основному уравнению, связывающему скачок с формой

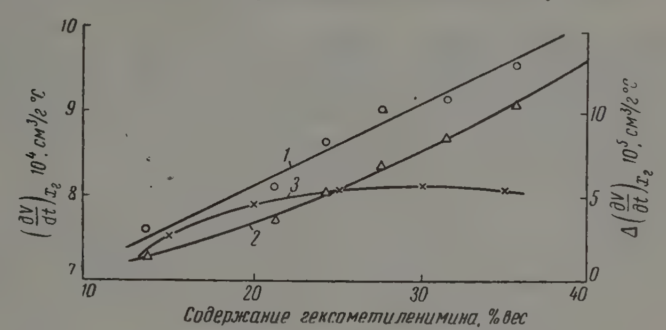



Рис. 5. Скачок производной $(\partial v / \partial t)_{P,x}$ для системы гексаметиленимин — вода: *1* $(\partial v / \partial t)_{P,\,x,\,\text{гет}}$; *2* — $(\partial v / \partial t)_{P,\,x,\,\text{гом}}$; *3* — $\Delta\,(\partial v / \partial t)_{P,\,x}$

пограничной кривой через вторую производную объема по составу [1], оказалось невозможным. Кривая $v - x$ при критической температуре имеет такую малую кривизну, что взятие второй производной в критической точке оказалось, при точности данных, неправомерным [17].

Скачок производной $(\partial v/\partial t)_{P,x}$ для системы гексаметиленимин — вода имеет в критической точке (24,7 вес. % гексаметиленимина) конечное значение. Авторы поэтому считают, что пограничная кривая в этой системе, как и во всех других изученных до сих пор системах [2], является параболой второй степени. Существование однозначной связи между параболической формой пограничной кривой и конечным значением скачка в критической точке признают и другие авторы [18].

К этому вопросу можно было бы не возвращаться, если бы не появившийся в последнее время ряд работ Райса [19], в которых утверждается существование горизонтального плоского участка на пограничной кривой вблизи критической точки.

Экспериментальное исследование пограничной кривой непосредственным изучением равновесия не может, конечно, однозначно решить такой вопрос, так как практически невозможно отличить прямую от кривой высокой степени или даже от параболы с большим параметром.

Райс рассматривает связь формы пограничной кривой со скачком $c_v$ для чистого вещества [20]. Не давая строгого доказательства, Райс утверждает, что скачок $c_v$ имеет конечное значение при пересечении плоского участка на вершине пограничной кривой. Математически это непонятно, так как даже при закругленной вершине, но при условии, что кривая имеет более высокую степень, чем вторая, скачок должен иметь бесконечно большое значение [1]. Тем более невозможен конечный скачок при пересечении прямолинейного участка кривой. Возможность существования прямолинейного участка на пограничной кривой вблизи критической точки отрицал еще Гиббс [21].

Райс, наряду с другими авторами, допускает также, что пограничная кривая может быть кривой третьего порядка вблизи критической точки.

Это предполагает, в противоречии с классической теорией критических явлений, наличие в критической точке математических особенностей. Приведенные в работах [4, 5] расчеты скачков $c_{P,x}$ и $(\partial v/\partial t)_{P,x}$ для систем фенол — вода и триэтиламин — вода и вполне удовлетворительное совпадение вычисленных и найденных экспериментально значений этих величин показывают, что пограничная кривая вблизи критической точки является аналитической кривой, и критическая точка не имеет математических особенностей.

## Выводы

1. Весовым дилатометром измерены скачки производной $(\partial v/\partial t)_{P,x}$ для системы гексаметиленимин — вода при пересечении пограничной кривой вблизи нижней критической точки. Полученные данные показали, что в критической точке скачок производной $(\partial v/\partial t)_{P,x}$ для этой системы имеет конечное значение, и, следовательно, пограничная кривая вблизи критической точки является параболой второй степени.

2. В настоящее время изучены скачки $c_{P,x}$ и $(\partial v/\partial t)_{P,x}$ для ряда двойных растворов и скачки $c_v$ — для нескольких чистых веществ. Во всех случаях были найдены в критической точке конечные значения этих скачков. Отсюда можно сделать однозначный вывод, что пограничные кривые как для равновесия жидкость — жидкость, так и для равновесия жидкость — пар во всех изученных случаях являются вблизи критической точки параболами второй степени

Государственный институт
азотной промышленности

Поступила
11.IX.1957

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. Р. Кричевский, Докл. АН СССР, 83, 435, 1952.
2. И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Ж. физ. химии, 29, 1087, 1955.
3. И. Р. Кричевский, Ж. физ. химии, 29, 2256, 1955.
4. И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Л. Р. Левинзон, Докл. АН СССР, 94, 509, 1954.
5. И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Л. Р. Линшиц, Докл. АН СССР, 100, 737, 1955.
6. Х. И. Амирханов, И. Г. Гурвич, Докл. АН СССР, 91, 221, 1953.
7. Х. И. Амирханов, И. Г. Гурвич, О. В. Матизен, Докл. АН СССР, 100, 735, 1955.
8. В. К. Семенченко, В. П. Скрипов, Ж. физ. химии, 25, 362, 1951.
9. Е. Н. Зильберман, З. Д. Скорикова, Ж. общ. химии, 23, 1629, 1953.
10. И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Л. Р. Линшиц, Ж. физ. химии, 29, 547, 1955.
11. M. P. Chappuis. Trav. et memoires du Bureau internat. des poids et mésures, 13, 1907.
12. G. Pesce, P. Hölemann, Z. Elektrochem., 40, 1, 1934.
13. R. E. Gibson, O. H. Loeffler, J. Amer. Chem. Soc., 61, 2515, 1939.
14. G. M. Duff, D. H. Everett, Trans. Faraday Soc., 52, 753, 1956.
15. Д. И. Менделеев, Сочинения, т. IV, Изд-во АН СССР, Л., 1937.
16. G. W. Morey, Properties of Glass, N. Y., 1938.
17. А. М. Розен, Ж. физ. химии, 27, 178, 1953.
18. M. Magat, Changements de phases, Paris, 1952, стр. 66.
19. D. Atack, O. K. Rice, J. Chem. Phys., 22, 382, 1954; R. Gopae, O. K. Rice, J. Chem. Phys., 23, 2428, 1955; F. Kohler, O. K. Rice, J. Chem. Phys., 25, 1614, 1957.
20. O. K. Rice, J. Chem. Phys., 23, 169, 1955.
21. Д. В. Гиббс, Термодинамические работы, Гостехтеоретиздат, М.— Л., 1950.

## CRITICAL PHENOMENA IN THE SYSTEM HEXAMETHYLENEIMINE — WATER. I

*I. R. Krichevskiǐ, N. E. Khazanova, Yu. V. Tsekhanskaya and L. P. Linshitz (Moscow)*

Summary

The jumps of the derivative $(dv/dt)_{P,x}$ for the system hexamethyleneimine—water at the intersection of the boundary curve near the lower critical point have been measured by a weight delatometer. The jump has been found to possess a finite value at the critical point and consequently the boundary curve near the point is a paraboly of the second order.

The finite values for the jumps of $c_{P,x}$ and $(dv/dt)_{P,x}$ found for the critical points of a number of binary solutions and the jumps of $c_v$ for a number of pure compounds again lead to the conclusion that the boundary curves both for liquid-liquid and for liquid-vapor equilibria near the critical point are in all the cases investigated parabolas of the second order.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 7

# ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $Li_2O-SiO_2$

*А. Я. Кузнецов*

За последние годы в технике заметно усилился интерес к стеклам с высокой электропроводностью (телевидение, электроника). Особую ценность представляют стекла, электропроводность которых достигает при комнатных температурах значений $\varkappa \sim 10^{-10}-10^{-8} \Omega^{-1}$ *см*$^{-1}$. Известно, что проводимость вещества может быть увеличена за счет электронной или ионной составляющей. Значительное повышение электронной проводимости стекла удалось достигнуть путем введения в состав его полупроводниковых окислов ($TiO_2$, $NiO$, $Fe_2O_3$). Однако добавки этих компонент, наряду с увеличением проводимости, заметно повышают коэффициент поглощения материала в видимой части спектра. Весьма заманчивым является увеличение ионной проводимости, поскольку полоса поглощения ионов лежит в инфракрасной области спектра. Создание стекол с высокой ионной проводимостью, очевидно, должно идти по линии увеличения в силикатных стеклах концентрации щелочных ионов, обладающих достаточной подвижностью. К сожалению, добавки катионов натрия и калия резко снижают химическую устойчивость стекла и не могут быть введены в нужных концентрациях. Наибольшего внимания заслуживают катионы лития, обладающие весьма высокой подвижностью в структуре силикатных стекол и одновременно мало влияющие на химическую устойчивость. Так как до настоящего времени имелись лишь данные по электропроводности трех кремнелитиевых стекол [1], представляло интерес исследовать электропроводность стекол системы $Li_2O-SiO_2$.

Для измерений были изготовлены 11 стекол, охватывающих по составу область системы, где содержание окиси лития меняется от 7,9 до 42,57 мол. % (таблица). В качестве материалов для шихты применялись химически чистый карбонат лития и молотый кристаллический кварц. Стекла варились в корундизовых тиглях емкостью 10 *см*$^3$ в электропечи, без перемешивания. Вследствие склонности расплавов к кристаллизации производилось вытягивание нитей при температурах 1200—1400°. Из нитей готовились образцы для измерений в форме цилиндров длиною

Значения $-\lg \varkappa$ стекол системы $Li_2O-SiO_2$

| $t$, °C | $Li_2O$, мол. % * | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| | 7,90 | 12,14 | 16,36 | 21,89 | 25,73 | 29,91 | 33,08 | 35,95 | 38,16 | 40,14 | 42,57 |
| 80 | 13,20 | 12,25 | 11,65 | 10,50 | 9,80 | 9,20 | 8,70 | 8,35 | 8,25 | 8,20 | 8,00 |
| 100 | 12,05 | 11,40 | 10,75 | 9,90 | 9,25 | 8,65 | 8,25 | 7,95 | 7,80 | 7,71 | 7,65 |
| 150 | 10,65 | 10,05 | 9,25 | 8,45 | 7,95 | 7,45 | 7,00 | 6,75 | 6,70 | 6,65 | 6,50 |
| 200 | 9,40 | 8,65 | 8,30 | 7,50 | 6,85 | 6,45 | 6,10 | 5,90 | 5,85 | 5,76 | 5,65 |
| 250 | 8,45 | 7,80 | 7,20 | 6,65 | 6,15 | 5,70 | 5,45 | 5,20 | 5,20 | 5,10 | 5,00 |
| 300 | 7,50 | 7,15 | 6,40 | 5,95 | 5,60 | 5,20 | 4,85 | 4,65 | 4,60 | 4,75 | 4,55 |
| 350 | 7,00 | 6,40 | 6,00 | 5,35 | 5,10 | 4,75 | 4,45 | 4,30 | 4,25 | 4,20 | 4,15 |

* По данным анализа.

5 *мм*, диаметром 3—4 *мм*. Измерения проводились методом компенсации, лектродами служили графитовые слои [2].

Определения электропроводности производились в области темпера-ур 80—350° (таблица). Величина ее у всех исследованных стекол следует формуле Френкеля $\varkappa = Ae^{-E/RT}$. По мере роста содержания кремне-ема энергия диссоциации катиона лития $E_{Li}$ повышается от 15 до 21 *ккал/г-ион*. Эти значения примерно равны энергии диссоциации ионов Na·, K· в силикатных стеклах. Зависимость электропроводности от со-става также имеет экспоненциальный характер. При этом изотермы пред-ставляют собою отрезки прямой, пересекающиеся в области дисиликата

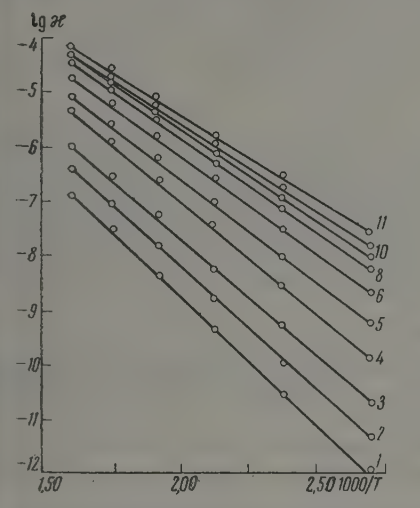



Рис. 1. Зависимость $\varkappa = f(1/T)$ для стекол системы $Li_2O — SiO_2$. Номера прямых соответствуют номерам стекол таблицы

Рис. 2. Изотермы электропроводности стекол системы $Li_2O — SiO_2$: *1* — 100; *2* — 150; *3* — 200; *4* — 250; *5* — 300; *6* — 350° C

лития (рис. 2). Следовательно, наблюдается некоторое соответствие ме-жду диаграммой состояния и свойством. Можно думать, что в стекловид-ной фазе кремнелитиевой системы существуют структурные элементы, свойственные твердым фазам. Малая вязкость расплавов [3, 4], и как след-ствие этого, ярко выраженная склонность к кристаллизации, как извест-но, являются факторами, сближающими структуры стекловидной и кри-сталлической фаз [5].

Появление излома на изотермах может служить указанием на суще-ствование в стекловидной системе двух областей составов. На участке диаграммы $SiO_2 — Li_2Si_2O_5$ наблюдается резкое изменение электропро-водности. Составы этой области можно рассматривать как типичные стекло-образные сплавы, где полярные группы дисиликата частично изолиро-ваны прослойкой свободного, химически несвязанного кремнезема. По-ступательное движение катиона, обусловливающего сквозную проводи-мость, совершается частично в неполярной среде и потому связано с вы-сокой энергией диссоциации. По мере повышения содержания щелочи и соответственно дисиликата взаимоконтактирование частиц последнего уси-ливается, и вероятность перемещения иона в неполярной среде падает, вследствие этого энергия диссоциации уменьшается, что вызывает резкое увеличение электропроводности. Стекла, расположенные в области, где содержание окиси лития превышает 34 мол. %, имеют качественно отлич-ную структуру. В составе их отсутствует свободный кремнезем, и стекла

полностью состоят из полярных групп соответствующих силикатов, уподобляясь солеобразным сплавам. Движение иона в подобной среде с повышенной диэлектрической проницаемостью совершается с малыми энергетическими затратами, и электропроводность достигает высоких значений. При введении новых порций щелочи характер взаимоконтактирования полярных групп и энергия диссоциации катиона не претерпевают существенных изменений, потому имеет место более плавное изменение электропроводности с составом.

Таким образом, кремнелитиевые стекла одновременно с достаточной химической устойчивостью имеют высокую электропроводность. Подобные стекла представляют несомненный интерес как основа для создания промышленных сортов. Ряду авторов путем введения добавок борного ангидрида и глинозема в кремнелитиевые стекла удалось получить стекла, обладающие высокой проводимостью и хорошими технологическими свойствами [1].

Кремнелитиевые стекла представляют интерес и в другом отношении. Как известно, пока отсутствуют прямые опыты, подтверждающие ионную проводимость стекла (эффект Холла, термо-э.д.с.). Ряд исследователей и сейчас придерживается мнения, что стекло представляет собою электронный проводник [6]. Поскольку основные затруднения для проведения подобных опытов были связаны с высоким сопротивлением стекла, кремнелитиевые стекла могут оказаться удобным объектом в этом отношении.

## Выводы

1. Стекла системы $Li_2O — SiO_2$ обладают высокими значениями электропроводности; при содержании окиси лития 8—42 мол. % величина ее достигает значений $\varkappa \sim 10^{-10} — 10^{-11} \Omega^{-1} см^{-1}$.

2. Величина электропроводности экспоненциально меняется с составом; изотермы претерпевают отчетливый излом в области составов, отвечающих дисиликату лития.

3. Стекла данной системы могут быть использованы как основа при создании промышленных сортов высокой проводимости.

Поступила
4.XII.1957

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. Dable, E. Pegg, J. Stanworth, J. Soc. Glass Technol., 35, No. 164, 1951.
2. К. С. Евстропьев, А. Я. Кузнецов, И. Г. Мельникова, Ж. техн. физ., 21, 1951.
3. Р. Л. Мюллер, Докторская диссертация, Ленинград, ЛГУ, 1940.
4. Chartsis, Spinner, Caps, J. Amer. Ceram. Soc., 36, 1952.
5. Р. Л. Мюллер, Ж. физ. химии, 30, 1146, 1956.
6. М. Косман, Ж. эксперим. и теор. физ., № 7, вып. 4, 1947.

---

## ELECTROCONDUCTIVITY OF GLASSES OF THE SYSTEM $Li_2O — SiO_2$

*A. Ya. Kuznetsov* (*Leningrad*)

Summary

Glasses of the system $Li_2O — SiO_2$ possess high electroconductivities, reaching a value of $\varkappa \sim 10^{-10}—10^{-11} \Omega^{-1} cm^{-1}$ for a lithium oxide content of 8—42 mole %.

The value of electroconductivity changes exponentially with change in composition. The isotherms undergo a break in the region of compositions corresponding to lithium disilicate.

Glasses of this system may be used as basis for the development of industrial grades of high conductivity glass.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 7

# О МЕХАНИЗМЕ СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С УЧАСТИЕМ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

## II. ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БИНАРНЫХ СИСТЕМ С УЧАСТИЕМ ДИ-α-ХЛОРАКРИЛОВОГО ЭФИРА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

*Л. Б. Соколов и А. Д. Абкин*

В сообщении [1] было рассмотрено поведение бинарных систем, одним из компонентов которых был α-хлоракриловый эфир 2-этоксиэтанола (моноэфир). При исследовании соответствующих систем кинетические зависимости позволяют обнаружить некоторые принципиальные отличительные особенности полимеризации систем с участием бифункциональных мономеров, т. е. мономеров, молекула которых содержит две винильные группировки. В качестве бифункционального мономера, рассмотрению совместной полимеризации которого со стиролом, метилметакрилатом и метилакрилатом посвящено данное сообщение, нами был выбран ди-α-хлоракриловый эфир этиленгликоля (диэфир) — соединение, молекула которого содержит винильные группировки, по своему химическому строению аналогичные винильной группировке молекулы моноэфира.

### Экспериментальная часть

Исходные вещества и методика исследования. Ди-α-хлоракриловый эфир этиленгликоля (диэфир) был синтезирован нами этерификацией α-хлоракриловой кислоты этиленгликолем по методике, описанной нами ранее [1]. Данные анализа диэфира:

Найдено %: C — 40,91; 40,68; H — 3,70; 3,85; Cl — 29,0; 29,03.
Вычислено %: C — 40,20; H — 3,37; Cl — 29,6

$MR_D = 51,77$, вычислено — 51,005. Мол. вес = 237, вычислено — 239,058

Число омыления = 474, вычислено — 469.
$n_D^{20} = 1,482$; $d_4^{20} = 1,31$; т. пл. = 32 — 33° С.

Диэфир, применявшийся в кинетических опытах, подвергался двукратной молекулярной разгонке. Методика очистки остальных веществ, так же как и методика наблюдения над скоростью полимеризации, была описана в сообщении [1].

Реакция изучалась при 50° С (±0,05°) в растворе метилэтилкетона при общей концентрации мономеров 1 *моль/л*. Концентрация диэфира учитывалась по концентрации виниловых групп и в случае раздельной полимеризации составляла, следовательно, 0,5 *моль/л*. Инициатором являлась перекись бензоила (0,04 *моль/л*). Степень ненасыщенности полимеров определялась по количеству хлора, находящегося у простой связи (омыляемый хлор). Омыление производилось 0,2 $N$ спиртовым раствором KOH в течение 90 мин. при температуре кипения раствора. Было показано, что в выбранных условиях хлор, находящийся у двойной связи, омыляется незначительно.

## Результаты опытов

Раздельная полимеризация диэфира. Было установлено, что скорость полимеризации диэфира остается постоянной до 10—12% превращения мономерной смеси. Существенным является то, что при 3—4% полимеризации наблюдается выпадение полимера из раствора. Скорость полимеризации диэфира в выбранных условиях равна (ненасыщенность полимера составляет 20% от начальной) $3{,}22 \cdot 10^{-5}$ *моль/л·сек.* Скорость полимеризации моноэфира в аналогичных условиях равна $1{,}66 \cdot 10^{-5}$ *моль/л·сек* [1].

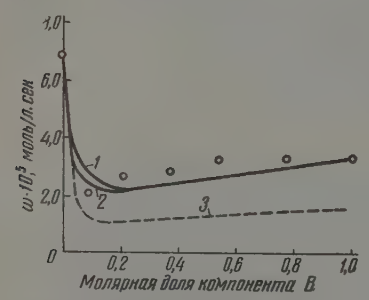



Рис. 1. Кривые зависимости скорости сополимеризации от состава исходной смеси для системы метилакрилат (А) и диэфир (В). Точки—экспер., кривые расчет. по основному уравнению кинетики [1] при $\lambda = 1$, *1* — $\Theta = 0{,}01$, *2* — $\theta = 1$; *3* — система метилакрилат — моноэфир (В)

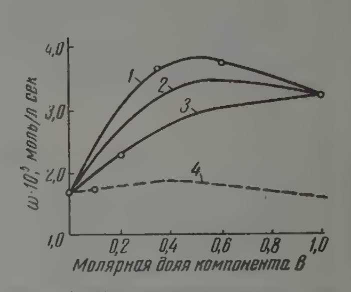



Рис. 2. Кривые зависимости скорости сополимеризации от состава исходной смеси для системы метилметакрилат (А) — диэфир. (В). Точки—эксперимент., кривые расчет. по основному уравнению кинетики при $\lambda = 1$: *1* — $\Theta = 0{,}2$, *2* — $\Theta = 0{,}5$; *3* — $\Theta = 1$; *4* — система метилметакрилат — моноэфир (В)

Совместная полимеризация. Метилакрилат (А) — диэфир (В). Из данных состава (с учетом ненасыщенности сополимера) найдено: $\alpha = 0{,}1$; $\beta = 3{,}6$.

Было показано, что при совместной полимеризации метилакрилата и диэфира зависимость выхода полимера от времени описывается в начальной стадии процесса прямой линией, причем уже при 0,5—1,0%-ной полимеризации из раствора выпадает осадок полимера. Как видно из рис. 1, на котором представлены кривые зависимости начальной скорости от состава исходной смеси, диэфир в зоне малых относительных количеств, так же как и моноэфир [1], ингибирует полимеризацию метилакрилата. Существенным при этом является то, что при количествах компонента В в смеси, превышающих 0,1 молярную долю, скорости совместной полимеризации с диэфиром больше соответствующих скоростей с моноэфиром во всем интервале составов.

Метилметакрилат (А) — диэфир (В). Из данных состава сополимеров (с учетом ненасыщенности) найдено: $\alpha = 0{,}35$; $\beta = 1{,}4$.

Было показано, что скорость совместной полимеризации метилметакрилата и диэфира на начальных стадиях (до 25%) постоянна и что при содержании в исходной смеси более 20% (молярных) диэфира (по концентрации винильных групп) на глубине 5% наблюдается выпадение полимера из раствора. Существенным является то, что скорости сополимеризации метилметакрилата с диэфиром (в области образования нерастворимых полимеров) значительно больше, как это видно из рис. 2, чем с моноэфиром. Было также обнаружено, что диэфир, являющийся, как это следует из данных состава, более реакционноспособным мономером, чем метилметакрилат, полимеризуется раздельно с большей скоростью, чем метилметакрилат (рис. 2). Вместе с тем, исходя из положения об анти-

атности реакционноспособностей мономеров и радикалов [2, 3], мы олжны были бы наблюдать обратную зависимость. Причина такой аноалии может быть связана с различием в скоростях обрыва или в скоротях инициирования цепи. Расчет системы по основному уравнению киетики сополимеризации [1] показал, что $\lambda = 0,7$ (среднее из трех опеделений), и, следовательно, его начение мало отличается от соотетствующего значения для монофира ($\lambda = 1$).

Далее было установлено, что знаение $\Theta$ для рассматриваемой системы еняется с изменением состава мономерной смеси от $\Theta = 1$ (при малых онцентрациях диэфира) до $\Theta = 0,2$ при больших концентрациях диэфира) (рис. 2); $\Theta$ становится равным ,2 в той области составов, когда ачинается выпадение осадка. Измеение $\Theta$ (от 2 до 150) с изменением остава отмечалось и ранее [4].

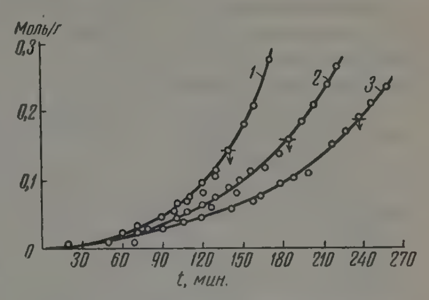


Рис. 3. Кинетические кривые сополимеризации системы стирол (A)—диэфир (B) при различных соотношениях компонентов в исходной смеси. Стрелками обозначена стадия выпадения осадка: *1* — B = 0,44; *2* — B = 0,68; *3* — B = 0,88

Стирол (A) — диэфир (B). з данных состава сополимеров, олученных на глубине 25% (ненасыенность сополимеров на этой стадии казалась незначительной) найдено $\alpha = 0,04$; $\beta = 0,2$. Значения констант ополимеризации для начальных стадий процесса, найденные из скоростей олимеризации по методу, описанному одним из нас ранее [3, 5], следующие: $=0,6$; $\beta = 0,1$. Таким образом, установлено, что значения констант соолимеризации для системы стирол — диэфир для разных стадий процесса ущественно отличаются друг от друга.

Далее было показано, что при сополимеризации стирола и диэфира выадение полимера из раствора наблюдается на значительной глубине ревращения мономеров (12—18%). В случае же систем метилакрилат — иэфир и метилметакрилат — диэфир выпадение полимера, как было отечено ранее, наблюдается уже на самых ранних стадиях процесса.

Особенно существенным является то, что кинетические кривые сопоимеризации этой системы (рис. 3) не являются прямыми линиями, как случае ранее описанных систем с диэфиром, а изображаются кривыми ускорением.

## Обсуждение результатов

Поскольку значения $\alpha$ и $\beta$ для систем метилакрилат — диэфир и меилметакрилат — диэфир практически равны значениям констант для истем этих же соединений с моноэфиром, можно сделать вывод о том, то реакционноспособность винильной группы и соответствующего раикала не меняется от того, находится ли эта винильная группа в монофункциональном мономере или в полифункциональном мономере (при тсутствии, конечно, в полифункциональном мономере заместителей, неосредственно влияющих на электронную структуру двойной связи виильной группы).

Такой вывод, однако, справедлив лишь для начальных стадий процеса. Действительно, при определенной глубине процесса может создаться акое положение, когда значительная часть непрореагировавших винильых групп диэфира будет существовать лишь в виде «подвесков», обладаюих как бы пониженной реакционноспособностью вследствие повышения оли стерических факторов. Если учесть, что полимерные радикалы (как ы увидим далее) также оказываются закрепленными в полимерной ча-

стице, то на глубокой стадии реакции скорость взаимодействия радикалов с винильными группами в виде «подвесков» будет мала. При совместной полимеризации монофункционального мономера (А) с бифункциональным (В) это должно привести к росту величины $\alpha$ и уменьшению величины $\beta$ с глубиной реакции.

Было показано [6], что в случае системы метилметакрилат — диметакрилат этиленгликоля даже длительное нагревание в течение нескольких десятков часов не приводит к полному исчезновению ненасыщенности, т. е. к полному исчерпанию диметакрилатного компонента.

Таким образом, на глубоких стадиях сополимеризации с бифункциональным мономером создаются условия, когда реакции роста цепей сильно замедляются вследствие возрастания пространственных затруднений, связанных с сетчатой структурой образующихся полимерных частиц. При этом кинетика сополимеризации с участием бифункционального мономера в общем виде может рассматриваться в рамках теории совместной полимеризации, где в ходе процесса расходуются два компонента и непрерывно возникают винильные «подвески», различающиеся друг от друга по своей реакционноспособности. В этом случае бинарная система переходит в многокомпонентную. Детальное рассмотрение такой системы становится практически невозможным, поскольку истинная концентрация винильных подвесков той или другой реакционноспособности не может быть определена раздельно.

Зная скорости раздельной полимеризации двух мономеров при одинаковых концентрациях, а также при условии равенства скоростей инициирования (ранее было показано, что для моно- и диэфира $\lambda = 1$) можно по значению параметра $\frac{K_p}{K_0^{1/2}}$, известному для одного из них, найти значение этого параметра для другого из уравнения:

$$\omega = \frac{K_p}{K_0^{1/2}} v_{ин}^{1/2} [M],$$

где $\omega$ — скорость полимеризации; $K_p$ и $K_0$ — константы скорости реакций роста и обрыва; $v_{ин}$ — скорость инициирования; [M] — концентрация мономера.

Приняв, согласно литературным данным [2,7 — 9], значение $K_p/K_0^{1/2}$ для метилакрилата 0,5, для стирола 0,02, мы нашли, что значение этого параметра для моноэфира равно 0,13, а для диэфира 0,26 (при 50°С).

Ранее было показано, что скорости реакций роста для моноэфира и диэфира одинаковы; следовательно, обнаруженное различие в значениях $K_p/K_0^{1/2}$ для этих мономеров должно быть обусловлено различием в скоростях обрыва цепи. Отсюда следует, что удельная скорость реакций обрыва при полимеризации диэфира в четыре раза меньше скорости реакций обрыва при полимеризации моноэфира.

Методом парамагнитного резонанса было установлено [10], при полимеризации диметакрилата этиленгликоля, диакрилата этиленгликоля и других бифункциональных мономеров в блоке, концентрация свободных радикалов после полимеризации до стадии геля чрезвычайно высока (до $10^{-3}$ *моль/л*) и что количество радикалов после длительного хранения (до 3 месяцев) заметно не уменьшается. Наши данные показывают, что при полимеризации бифункциональных мономеров не только в блоке, но и в растворе длительность жизни полимерных радикалов увеличивается. Можно поэтому утверждать, что малые скорости реакций обрыва являются специфичной особенностью полимеризации бифункциональных мономеров.

Правильность вывода об уменьшении скорости реакций обрыва при сополимеризации с участием бифункциональных мономеров была подтверждена нами исследованием послесветовой полимеризации. Были

исследованы системы метилакрилат — диэфир и метилакрилат — метил-α-хлоракрилат, а также — стирол — диэфир и стирол — метил-α-хлоракрилат. Концентрация метил-α-хлоракрилата в этих опытах составляла 0,4 *моль/л* (общая концентрация мономеров была равна 1 *моль/л*).

Результаты опытов для систем с метилакрилатом представлены на рис. 4 (аналогичные результаты были получены при исследовании систем стирол — метил-α-хлоракрилат, стирол — диэфир). Из рис. 4 видно, что затухание процесса после выключения света в случае систем с диэфиром происходит медленнее (кривая *1*), чем в случае систем с метил-α-хлоракрилатом. Это указывает на то, что в системах с диэфиром понижение концентрации радикалов происходит медленнее, чем в системах, содержащих монофункциональный мономер.

Скорость реакции радикалов при бимолекулярном обрыве равна:

$$-\frac{dn}{dt} = K_0 n^2,$$

где $K_0$ — константа скорости реакций обрыва; $n$ — число радикалов; $t$ — время после выключения света.

После интегрирования приведенное уравнение принимает вид:

$$K_0 = \frac{1}{t - t_1}\left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n_1}\right).$$

В случае двух мономеров (при одинаковых $t$ и $t_1$) можно написать:

$$\frac{K_0}{K_0'} = \frac{\left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n_1}\right)}{\left(\frac{1}{n'} - \frac{1}{n_1'}\right)}.$$

Принимая, что скорость реакции пропорциональна $n$ и подставляя значения ее для соответствующих $t$, находим, что удельная скорость обрыва в системе метилакрилат — диэфир в 2,5—3 раза меньше соответствующей скорости обрыва для системы метилакрилат — метил-α-хлоракрилат.

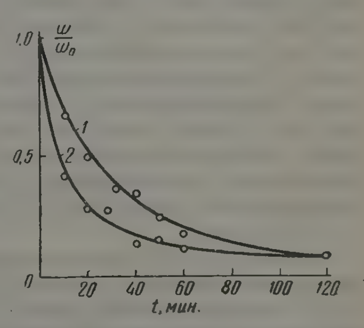



Рис. 4. Кривые послесветовой полимеризации для систем: *1* — метилакрилат—диэфир и *2*—метилакрилат — метил-α-хлоракрилат

Уменьшение скорости реакций обрыва при сополимеризации с участием бифункциональных мономеров обусловлено, по-видимому, сетчатой структурой сополимера. Образование сополимеров сетчатой структуры при сополимеризации с участием бифункциональных мономеров было постулировано Штаудингером [11] еще в 1935 г. Если учесть, что сетчатая макромолекула является жестким образованием, то естественно, что рекомбинация радикалов как внутри такой полимерной частицы, так и радикалов, принадлежащих двум макромолекулам, сильно затрудняется. Это неизбежно должно привести к увеличению общей скорости полимеризации. Структура полученных нами сополимеров с диэфиром была подробно исследована методом светорассеяния. Некоторые данные приведены в таблице (см. стр. 1500).

Данные таблицы показывают, во-первых, что сополимеры с диэфиром имеют значительно больший молекулярный вес, чем сополимеры с моноэфиром, что обусловлено, несомненно, разветвлением полимерной молекулы за счет реакций роста «подвесков». В то же время данные таблицы показывают, что, несмотря на большие молекулярные веса, сополимеры с диэфиром имеют в хорошем растворителе малые (по сравнению с линейными поли-

| Сополимер | Молекулярный вес$\times 10^{-6}$ | Размер макромолекул, Å | | Изменение объема при сжатии $\frac{h_x^3}{h_n^3}$ |
|---|---|---|---|---|
| | | Растворитель | | |
| | | хороший (дихлорэтан) $h_x$ | плохой (дихлорэтан + + метилов. спирт) $h_n$ | |
| Стирол * | 1,6 | 1400 | 930 | 3,4 |
| Стирол + моноэфир (0,17)** 1 фр. | 0,25 | | | |
| Стирол + диэфир (0,18) 1 фр. | 7,65 | 1060 | 1030 | 1,1 |
| Стирол + диэфир (0,85) 1 фр. | 9,75 | 1040 | 930 | 1,4 |
| Стирол + диэфир (0,85) II фр. | 2,95 | 1000 | 850 | 1,6 |

* Данные Цимма 12.
** В скобках даны молярные доли моно- и диэфира в исходной смеси.

мерами) размеры. Это указывает на большую плотность сополимеров с диэфиром, чем плотность линейных полимеров, что непосредственно связано с разветвленной или сетчатой структурой макромолекулы. Из таблицы видно также, что сополимеры с диэфиром при переходе от хорошего растворителя к плохому сжимаются меньше, чем линейные. Плохая сжимаемость сополимеров с диэфиром указывает на их бо́льшую жесткость, чем в случае линейных полимеров. Это опять-таки указывает на разветвленность или сетчатость сополимеров с диэфиром. Аналогичные результаты были получены при исследовании методом светорассеяния сополимеров метилакрилата и диэфира. Таким образом образование сетчатых полимерных молекул при совместной полимеризации с участием бифункциональных мономеров доказано прямыми исследованиями молекулярных весов и геометрических размеров макромолекул сополимеров методом светорассеяния. Очевидно, что при условиях, устраняющих возможность образования сетчатого сополимера, кинетика полимеризации диэфира должна совпадать с кинетикой полимеризации моноэфира. Это должно иметь место, во-первых, при малых добавках диэфира, а, во-вторых, на самых ранних стадиях процесса. Наши данные (рис. 1, 2) действительно показывают, что кинетика сополимеризации с участием диэфира при малых его добавках совпадает с кинетикой полимеризации тех же мономеров с моноэфиром.

Наряду с этим простой расчет показал, что участок, где скорость полимеризации диэфира возрастает от скорости полимеризации моноэфира до постоянного ее значения, наблюдаемого на опыте, лежит в пределах точности нашего эксперимента.

Ранее нами было отмечено, что значения констант α и β для системы стирол — диэфир меняются с глубиной процесса так, что значение α (для радикала из монофункционального мономера) уменьшается, а β (для радикала из бифункционального мономера) увеличивается. Это приводит к выводу о том, что в данном случае изменение значений констант сополимеризации не связано с пространственными факторами, ибо при этом значения α и β должны были бы меняться с глубиной в обратном направлении. Наиболее правдоподобное объяснение этого (установленного нами) экспериментального факта следует искать в сложной микрогетерогенности структуры, возникающей в системе стирол — диэфир, и в изменении этой структуры в ходе процесса. Ранее было показано, что одной из существенных особенностей системы стирол — диэфир при полимеризации (по сравнению с другими изученными нами системами) является выпадение полимера на относительно глубоких стадиях процес-

са (12—18%). Вместе с тем исследование молекулярных весов и геометрических размеров полимерных частиц методом светорассеяния показало (таблица), что полимеры, образующиеся до стадии выпадения из раствора, обладают всеми особенностями разветвленных и сетчатых образований. Естественно допустить, что соотношение между реагирующими мономерами в той стадии реакции, в которой образуется разветвленный и сетчатый полимер, иное, чем в исходной реакционной смеси, вследствие различий в их растворимости.

К сожалению, мы не имеем данных о значении коэффициента распределения мономеров между полимерной «сеткой» и раствором. Можно думать, что при учете коэффициента распределения значения констант сополимеризации на глубоких стадиях процесса не должны отличаться от их значений на начальных стадиях. Таким образом, здесь значительную роль играют топохимические факторы, аналогично тому, как это имеет место при совместной полимеризации в эмульсии мономеров, различно растворяющихся в фазах эмульсии.

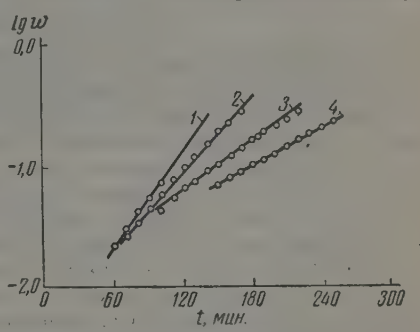



Рис. 5. Кинетические кривые полимеризации системы стирол (А) — диэфир (В) в координатах lg $w$ (выход полимера) — время. *1* — В = 0,5; *2* — В = 0,44; *3* — В = 0,68; *4* — В = ( ,88

Следует отметить, что в системах метилакрилат — диэфир и метилметакрилат — диэфир зависимость величин констант от глубины процесса не наблюдается вследствие выпадения полимера из раствора на самых ранних стадиях полимеризации и фактически его полного выхода из сферы реакции, так как полимер совершенно не набухает в реакционной среде.

Выпадение полимера из раствора на той или иной стадии полимеризации, как это было установлено нами, обусловлено прежде всего соотношением между реакционной способностью винильных «подвесков» бифункционального соединения и радикала монофункционального мономера. Добавление к бифункциональному мономеру монофункционального, образующего активные радикалы, приводит к образованию и выпадению сетчатого полимера на более ранних стадиях полимеризации (метилакрилат). Наоборот, добавление мономера, образующего малоактивные радикалы, приводит к замедлению реакции, ведущей к сеткообразованию.

Ранее было показано, что характерной кинетической особенностью системы стирол — диэфир является возрастание скорости процесса во времени. Это возрастание можно было бы объяснить уменьшением скорости реакций обрыва в ходе процесса. Однако исследование послесветовой полимеризации рассматриваемой системы показало, что в этом случае константа скорости обрыва уменьшается всего в несколько раз, в то время как наблюдающееся ускорение требует уменьшения скорости обрыва в ~140 раз. Подробный анализ кинетических кривых сополимеризации стирола и диэфира показал, что скорость реакции после определенного линейного участка увеличивается пропорционально количеству сополимера. Кинетические кривые сополимеризации для этой системы изображаются прямой линией в координатах (выход полимера) — время (рис. 5). Таким образом, ускорение процесса в случае системы стирол — диэфир связано с дополнительным накоплением (по сравнению с актами роста) радикалов в системе за счет мономерно-полимерной системы.

Одной из наиболее вероятных возможностей для возникновения этих «избыточных» радикалов в системе являются реакции передачи цепи в результате отрыва полимерным радикалом атомов водорода или хлора. Сле-

дует отметить, что реакции передачи цепи через полимер в случае образо вания линейных полимеров не приводят к увеличению скорости полимери зации. При сетчатой структуре полимера реакции передачи цепи через по лимер приводят к увеличению количества радикалов, закрепленны в сетке, а следовательно, к увеличению общей скорости процесса. Суще ственным фактором в ускорении процесса в случае системы стирол — ди эфир могут явиться реакции инициирования винильных «подвесков в сополимере.

Авторы глубоко благодарят акад. С. С. Медведева за ценные советы интерес к работе.

## Выводы

1. Исследована кинетика раздельной полимеризации ди-α-хлоракри лового эфира этиленгликоля (диэфир). Показано, что скорость полиме ризации диэфира в два раза больше, чем скорость полимеризации моно эфира, несмотря на одинаковую химическую природу обоих мономеров

2. Исследована кинетика совместной полимеризации метилакрилата метилметакрилата и стирола с диэфиром. Из данных о составе, а такж из кинетических данных получены сведения о реакционноспособност мономерных молекул диэфира и соответствующих радикалов.

3. Методом светорассеяния установлено, что при сополимеризаци с участием бифункционального мономера в процессе полимеризации обра зуются разветвленные и сетчатые сополимеры.

4. На примере систем метилакрилат — диэфир и метилметакрилат — диэфир показано, что реакционноспособность винильных групп диэфир на ранних стадиях одинакова с реакционноспособностью винильны групп в моноэфире.

5. Установлено, что основной особенностью сополимеризации с уча стием бифункционального мономера являются малые скорости реакци обрыва, что обусловлено сетчатым строением образующегося сополимера Указанная особенность обусловливает всю специфику кинетического по ведения систем с бифункциональным мономером.

6. Рассмотрены специфические особенности системы стирол — ди эфир. Высказано предположение о том, что наблюдающееся возрастани скорости процесса во времени обусловлено накоплением радикалов в си стеме в результате реакции передачи цепи через полимер или реакци инициирования винильных «подвесков».

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила
13.XII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Б. Соколов, А. Д. Абкин, Ж. физ. химии, 33, 6, 1959.
2. Х. С. Багдасарьян, Диссертация. Ин-т им. Л. Я. Карпова, Москв 1950.
3. А. Д. Абкин, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной спо собности. АН СССР, 1955, 338 стр.
4. E. P. Bonsal, L. Valentine, H. W. Melville, J. Polymer. Sci 7, 39, 1951.
5. А. Д. Абкин, Диссертация. Институт им. Л. Я. Карпова, Москва, 1951.
6. C. S. Loshaek, T. G. Fox, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3544, 1953.
7. M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilaequa, E. J. Hart J. Amer. Chem. Soc., 73, 5395, 1951.
8. M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilaequa, E. J. Har J. Amer. Chem. Soc., 73, 1700, 1951.
9. G. M. Burnett, Trans. Faraday Soc., 46, 772, 1950.
10. G. K. Frankel, J. M. Hirson, C. Walling, J. Amer. Chem. Soc., 7 3606, 1954.
11. H. Staudinger, E. Huseman, Ber., 68, 1618, 1935.
12. P. Outer, C. J. Carr, B. H. Zimm, J. chim. phys., 18, 830, 195

## MECHANISM OF COPOLYMERIZATION WITH THE PARTICIPATION OF BIFUNCTIONAL MONOMERS. II

***L. B. Sokolov* and *A. D. Abkin* (*Moscow*)**

Summary

A study has been made of the copolymerization of ethyleneglycollyl di-$\alpha$-chloroacrylate with a number of monomers of varying reactivity.

Based on the kinetic results and on data on the molecular characteristics from light scattering studies of the copolymers formed, it has been established that the main feature of copolymerization with the participation of a bifunctional monomer is the low rate of chain breaking due to the network structure of the polymer.

It has been shown that acceleration of the process with time in the case of the system styrene — diester is due to the additional accumulation of radicals in the network polymer resulting from the propagation or initiation reaction.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959 № 7

# ОКИСЛЕНИЕ ФЕНОЛА НА ПЛАТИНОВОМ ВРАЩАЮЩЕМСЯ АНОДЕ*

*В. И. Гинзбург*

За последнее время внимание исследователей все больше привлекает перспектива использования твердых электродов для целей полярографического анализа и изучения кинетики электрохимических процессов. Эта тенденция обусловлена стремлением избежать некоторых известных недостатков ртутно-капельного электрода, которые в определенной мере ограничивают развитие этой области электрохимии.

Поскольку ртуть подвержена окислению и растворению при низких анодных потенциалах, то несомненно приобретает особо важное значение перспектива использования твердых электродов для полярографического исследования и анализа тех классов органических соединений, которые либо подвержены прямому окислению, либо являются сильными окислителями.

Следует, однако, подчеркнуть, что практическое использование твердых анодов для целей полярографического анализа органических соединений наталкивается на ряд серьезных трудностей, связанных с особенностями диффузионной кинетики и специфическими изменениями физико-химического состояния поверхности твердого электрода, происходящими в процессе анодной поляризации.

Вероятно, именно этими затруднениями обусловлено, что эта интересная проблема представлена в литературе всего несколькими работами [1—6], причем их результаты не удовлетворяют требованиям воспроизводимости и точности количественного полярографического анализа.

В настоящей работе изучался процесс окисления фенола на платиновом вращающемся аноде, что представляло интерес как для разрешения частной задачи, так и более общей, связанной с изысканием рациональных путей полярографического анализа широкого класса органических соединений, способных окисляться на твердых анодах.

## Экспериментальная часть

М е т о д и к а. Кривые ток — потенциал снимались на вращающемся платиновом аноде по методике, разработанной и описанной нами ранее [7].

Электрод из платиновой проволоки диаметром 1—1,5 *мм* и длиной 5—7 *мм* располагался в вертикальной плоскости и строго центрировался. Открытая электролитическая ячейка имела две секции, разделенные тонкой пробкой из агар-агара. Одна из секций заполнялась испытуемым раствором, в который был погружен платиновый вращающийся анод, а другая секция представляла собой насыщенный каломельный полуэлемент, электрод которого выполнял одновременно функции катода и электрода сравнения. Измерения производились на автоматических полярографах системы Гейровского типа В-301, М-1026 и на электронном полярографе с дисковой диаграммой. В работе все потенциалы отнесены к насыщенному каломельному электроду.

Р е з у л ь т а т ы   э к с п е р и м е н т о в. Предварительными экспериментами было установлено, что, с одной стороны, ход и высота диффузионной волны, а также воспроизводимость результатов в значитель

* В экспериментальной части работы принимали участие Т. А. Фришман и А. И. Ермаков.

й мере зависят от характера предварительной подготовки платинового ода, а с другой стороны, что за период снятия одной полярограммы проходит своеобразное «отравление» электрода. Последнее проявлялось в м, что на поверхности электрода отлагался едва заметный темно-коричвый налет продуктов окисления фенола, а диффузионные токи и, слевательно, чувствительность электрода по току резко снижались от опыта опыту. Попытки полностью устранить «отравление» электрода при пощи химической обработки его поверхности различными органичекими растворителями, царской водкой, нагретыми растворами серной кислоты и щелочей не увенчались успехом. Для этой цели также недостаточно эффективной оказалась электрохимическая обработка электрода.

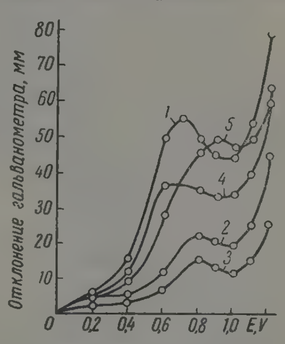



Рис. 1. Влияние условий обработки электрода на ход последовательно снимаемых полярографических волн. Концентрация фенола $0{,}65\cdot10^{-4}$ *M*; фон 0,1 *M* $NaNO_3$ + 0,1 *M* $NaHPO_4$; скорость поляризации 2,6 mV/сек.: *1* — обжиг 2—3 сек.; *2* — без обжига; *3* — без обжига; *4* — обжиг 2—3 сек.; *5* — зачистка и обжиг

На рис. 1 показаны специфические особенности «отравления» платинового вращающегося анода при полярографическом определении фенола, а также влияние условий обработки электрода между измерениями на возможность устранения этого явления. Из рис. 1 видно, что на всех последовательно снимаемых полярограммах в растворе, содержащем постоянную концентрацию фенола (равную $0{,}65\cdot10^{-4}$ *M*), «отравление» электрода характеризуется снижением диффузионных токов (кривые *1*, *2*, *3*) и образованием на полярограммах типичных максимумов.

Предварительный кратковременный (2—3 сек.) обжиг электрода в окислительном пламени газовой горелки (прием применен впервые в работе [5]) только частично устраняет последствия «отравления» электрода (кривая *4*). В случае применения последовательно операций снятия налета (беззольной фильтровальной бумагой) и обжига электрода достигается лучший эффект (кривая *5*).

Из результатов предварительного исследования можно было сделать вывод, что для разработки количественной полярографической методики анализа необходимо прежде всего найти условия подготовки электрода, обеспечивающие воспроизводимое и стандартное состояние его поверхности, а также изыскать способ предотвращения или устранения «отравления» электрода за период снятия одной полярограммы и при последовательном снятии нескольких полярограмм.

Эта задача была экспериментально решена в двух вариантах.

Методика первого варианта подготовки платинового электрода состояла из следующих операций: 1) обработка гладкого платинового электрода в течение 5 сек. в концентрированной азотной кислоте; 2) промывка в дистиллированной воде; 3) трехкратная ступенчатая анодная поляризация в растворе фона в интервале 0,0—1,5 V. Электрод, подвергнутый однажды такой подготовке, пребывает длительное время (до одного месяца) в рабочем состоянии без дополнительной подготовки. После снятия каждой полярограммы удаляется при помощи беззольной фильтровальной бумаги коричневый налет продуктов окисления фенола, а затем производится кратковременный обжиг электрода (~2 сек.) в окислительном пламени газовой горелки. Перед снятием каждой полярограммы потенциал

платинового анода доводится до исходного стандартного значения при помощи короткого замыкания на каломельный электрод.

Во втором упрощенном варианте операция анодной поляризации отсутствует, а обжиг электрода проводится несколько дольше (5—6 сек.), до появления красного каления. Было установлено, что применение либо анодной обработки электрода, либо обжига электрода является необходимым условием для получения малых остаточных токов и четких воспроизводимых волн фенола, отвечающих большим предельным токам. С другой стороны, было показано, что операция обжига

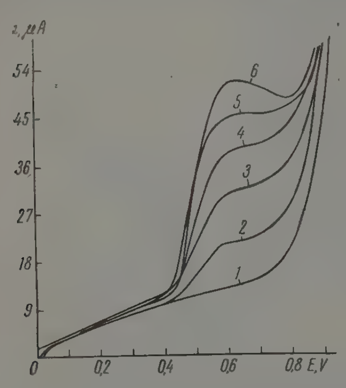



Рис. 2. Полярограммы для фенола на платиновом вращающемся аноде. Скорость поляризации 8,3 mV/сек.: *1* — фон 0,1 *M* $NaNO_3$ + 0,1 *M* $H_3BO_3$ + NaOH; pH = 10,8; *2* — концентрация фенола $2 \cdot 10^{-5}$ *M*; *3* — $4 \cdot 10^{-5}$ *M*; *4* — $6 \cdot 10^{-4}$ *M*; *5* — $8 \cdot 10^{-5}$ *M*; *6* — $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ *M*

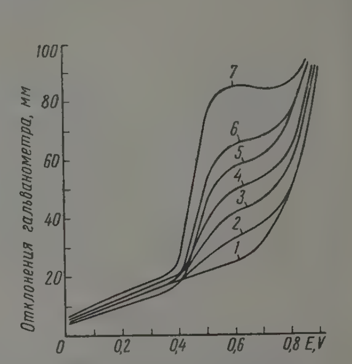



Рис. 3. Полярограммы для фенола на платиновом вращающемся аноде. Скорость поляризации 6,2 mV/сек.: *1* — фон; *2* — концентрация фенола $2 \cdot 10^{-5}$*M*; *3*—$4 \cdot 10^{-5}$ *M*; *4* — $6 \cdot 10^{-5}$ *M*; *5* — $8 \cdot 10^{-5}$ *M*; *6* — $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ *M*; *7* — $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ *M*

электрода продолжительностью 5—6 сек. не только заменяет действие анодной обработки, но, кроме того, одновременно устраняет последствия «отравления» электрода.

Полученные в настоящей работе результаты по изысканию рациональной методики подготовки поверхности платинового анода и литературные данные по окислению платины [9—13] дают основание предполагать, что предварительная анодная обработка или обжиг платинового электрода активизируют и повышают его окислительную способность. Однако интересный вопрос о механизме воздействия обжига на состояние поверхности платинового анода остается открытым. По-видимому, для его разрешения требуется проведение специального исследования.

При использовании вращающегося электрода следовало ожидать, что если электрохимический процесс окисления фенола лимитируется концентрационной поляризацией, то фактор скорости вращения платинового анода будет оказывать определенное влияние на полярографические параметры и в особенности на величину предельного тока. Действительно, было установлено, что по мере повышения числа оборотов вращающегося электрода предельный ток закономерно возрастает: при увеличении скорости вращения электрода от 60 до 1000 об/мин. наблюдается рост предельного тока на 45—50%. Максимальная скорость вращения, выше которой диффузионные токи более не нарастали, отвечала примерно 1100 об/мин. Излагаемые далее опытные данные получены на платиновых электродах, подготовляемых и обрабатываемых по упомянутой оптималь-

й методике и имеющих стабильную скорость вращения выше 1200 об/мин.

На рис. 2 и 3 приведены две типичные серии фотополярограмм для дного раствора фенола, снятые на различных автоматических поляроафах при использовании двух разных платиновых анодов.

Рис. 4 иллюстрирует полярограммы на дисковой диаграмме, снятые

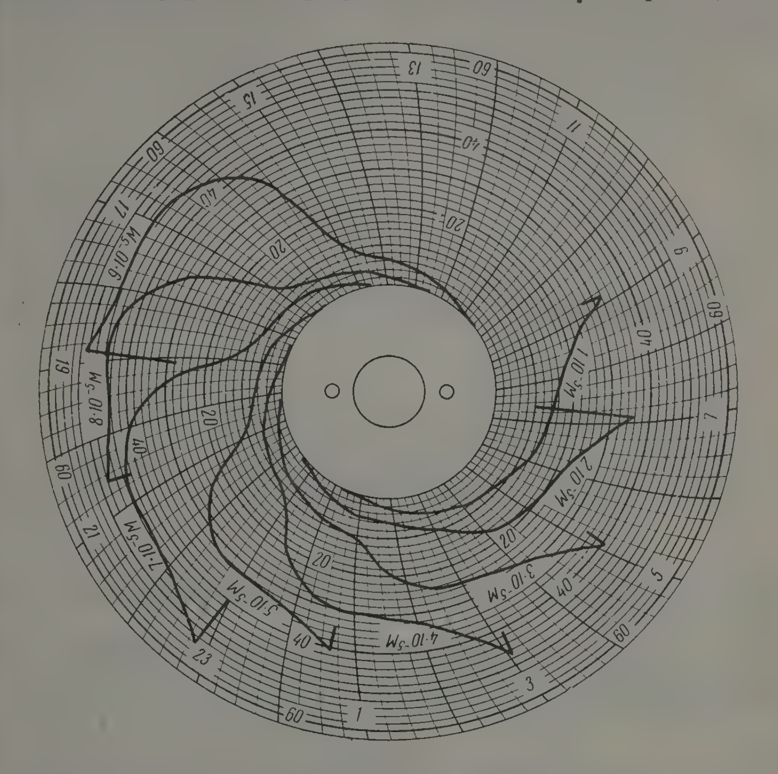



Рис. 4. Полярограммы для $1,0 \cdot 10^{-5}$ — $9,0 \cdot 10^{-5}$ $M$ фенола, снятые на электронном полярографе с дисковой диаграммой. Скорость поляризации 6,0 mV/сек.

на указывающем и записывающем электронном полярографе специальной конструкции, разработанной в НИИСС В. И. Гинзбургом и Л. С. Кляйнштейном.

Для каждой серии измерений были получены хорошо воспроизводимые результаты.

На рис. 5 показана зависимость предельного тока от концентрации для серий полярограмм рис. 3.

Как видно из рис. 2, 3, 4 и 5, при данных условиях опыта наблюдаются четко выраженные диффузионные волны, отвечающие большим предельным токам. При этом в диапазоне концентрации $1,0 \cdot 10^{-5}$ — $1,0 \cdot 10^{-4}$ $M$ хорошо соблюдается линейный характер зависимости предельного тока от концентрации. Дальнейшее увеличение концентрации выше $1,0$—$1,25 \cdot 10^{-4}$ $M$ приводит к появлению и постепенному усилению максимумов на кривых, что сопровождается нарушением линейности функции $i_d$ — $c$. Так, из рис. 3 и 5 можно видеть, что при концентрации $1,5 \cdot 10^{-4}$ $M$ на полярограмме имеется явный максимум, а величина предельного тока несколько меньше той, которая отвечает строгой линейной зависимости функции $i_d$ — $c$ (точка на рис. 5 расположена несколько ниже прямой).

Рассмотренные опытные данные прежде всего решили вопрос о прин-

ципиальной возможности количественного полярографического анали небольших количеств фенола в водных растворах. Следовало также сд лать вывод о том, что при определенных неизменных условиях опы переход от нормальных полярографических волн к аномальным, имен щим максимумы, совершается при определенной концентрации фенол названной нами условно «критической» концентрацией. В дальнейше

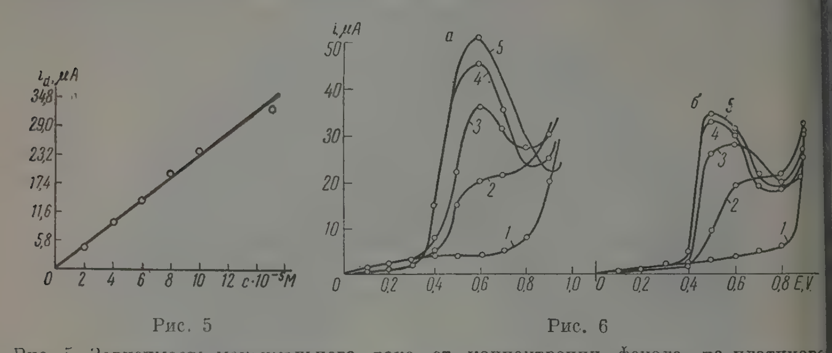



Рис. 5 Рис. 6

Рис. 5. Зависимость максимального тока от концентрации фенола на платиново вращающемся аноде. Скорость поляризации 6,2 mV/сек.

Рис. 6. Зависимость максимального тока на платиновом вращающемся аноде от ск рости поляризации: *а* — скорость поляризации 12,4 mV/сек.; *б* — скорость поляриза ции 6,2 mV/сек.; *1* — фон; *2* — концентрация фенола $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ *M*, *3* — $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ *M*; *4*— $5{,}0 \cdot 10^{-4}$ *M*; *5* — $7{,}5 \cdot 10^{-4}$ *M*

приводятся результаты исследования зависимости некоторых полярогра фических характеристик и степени «отравления» электрода от услови снятия полярограмм.

На рис. 6 показано влияние изменения скорости поляризации (нало жения потенциала) в пределах 6—12 mV/сек. на форму полярограмм величину предельных максимальных токов для широкого диапазон концентраций фенола. На рис. 7 при ведены соответствующие зависимост предельного тока от концентрации.

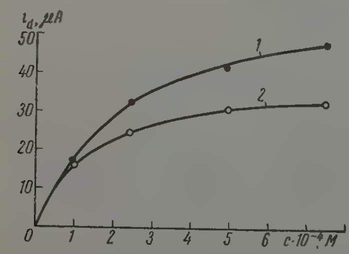



Рис. 7. Зависимость максимального тока от концентрации фенола на платиновом вращающемся аноде при разных скоростях поляризации: фон — 0,1 *M* $NaNO_3$+0,1 *M* $H_3BO_3$ + + NaOH; pH=10,8; *1* — скорость поляризации 12,4 mV/сек.; *2* — скорость поляризации 6,2 mV/сек.

Из рис. 6 и 7 видно, что при со блюдении тождественных условий по лярографирования повышение скорост поляризации приводит к заметному росту «критической» концентрации, от вечающей появлению максимума на по лярограммах. Характер зависимости $i_d - c$ при различных скоростях по ляризации электрода подчиняется одной и той же закономерности: в узком ин тервале концентраций (до $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ *M* соблюдается линейная зависимост функции $i_d - c$, а в широком диапазоне концентраций, независимо от скорости поляризации, функция имеет явно не линейный ход.

Отмечается при этом, что повышение скорости поляризации приводит к возрастанию предельных диффузионных токов, причем с увеличением концентрации разница между предельными токами при неодинаковых ско ростях поляризации возрастает (рис. 7).

Каждому режиму полярографического окисления фенола на вращаю щемся платиновом аноде отвечает некоторая предельная концентрация

ше которой не происходит нарастания измеряемого тока. Эта «предельная» концентрация характеризует окончательное нарушение диффузионной кинетики и отражает состояние полного «отравления» электрода. Как дно из рис. 7, при скорости поляризации, равной 6,2 mV/сек. (кривая *2*), редельная» концентрация составляет примерно $1 \cdot 10^{-3}$ *M*.

На рис. 8 приведены данные, характеризующие влияние изменения орости поляризации в пределах 1,5—6 mV/сек. на некоторые полярографические характеристики для постоянной концентрации фенола $4{,}0 \cdot 10^{-5}$ *M*. Как следует из рис. 8, фактор скорости поляризации оказывает иболее существенное влияние на диффузионные и остаточные токи.

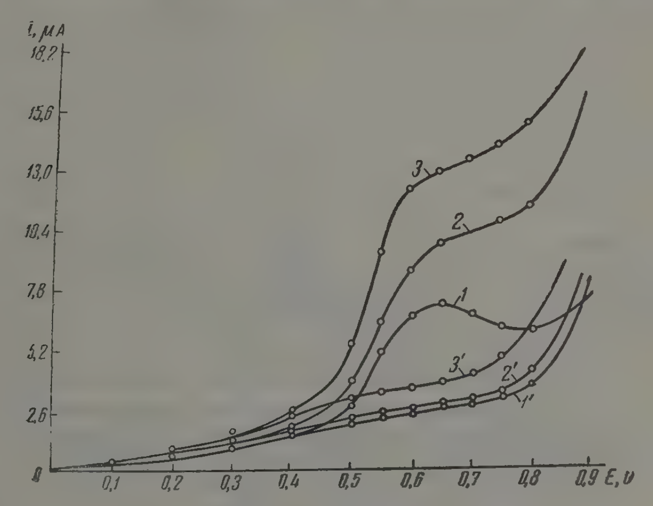



Рис. 8. Влияние скорости поляризации вращающегося платинового анода на полярографические характеристики: *1* и *1'* — скорость поляризации 1,5 mV/сек., для фенола и фона; *2* и *2'* — скорость поляризации 3,0 mV/сек.; *3* и *3'* — скорость поляризации 6,0 mV/сек.

ак, при скоростях изменения потенциалами 1,5; 3,0 и 6,0 mV/сек. остаточные токи соответственно равны 2,6; 2,9; 3,9 μ A, а предельные диффузионые токи 4,6; 7,3; 9,4 μA. Нарастание предельного тока в указанных интервалах скоростей поляризации составляет 58,8 и 28,8%, а в широком иапазоне скорости от 1,5 до 6,0 mV/сек.— 104,3%.

Опытные данные, приведенные на рис. 2, 3, 6, 7, 8, обращают внимание режде всего на тот факт, что при режиме высокой скорости вращения лектрода (выше 1200 об/мин.) и большой скорости поляризации ток ормируется за счет очень высоких концентрационных градиентов в онком приэлектродном слое.

В свою очередь, из формы полярограмм и характера нарастания предельного тока в зависимости от скорости поляризации и концентрации енола (рис. 6, 7, 8) можно сделать вывод о том, что в условиях поляризации со скоростью до 3—4 mV/сек. имеет место нестационарный, а при скорости поляризации 5—6 mV/сек. наступает стационарный (или близкий к нему) режим диффузии. Проявление максимумов на кривых — *E* не связано с нестационарностью диффузионного процесса, обусловлено только явлением «отравления» электрода, вызванного адсорбцией на его поверхности продуктов окисления фенола за период снятия полярограммы. По-видимому, чем больше скорость поляризации и ниже концентрация фенола, тем в единицу времени меньшее количество фенола подвергается анодному окислению и, следовательно, тем меньше степень «отравления» электрода и вероятность снятия диффузионных огра-

ничений. Действительно, при скорости поляризации 1,5 mV/сек. (рис. на кривых $i - E$ возникает максимум даже при концентрации фено $4 \cdot 10^{-5} M$, в то время как при скорости поляризации 6,0 mV/сек. и вы максимум появляется только при концентрации фенола выше $1{,}0 \cdot 10^{-4} M$ В последнем случае появление максимумов сопровождается непремен нарушением линейной зависимости функции $i_d - c$ (рис. 6, 7).

Существенно, что потенциал полуволны практически не изменяетс ($E_{1/2} \approx 0{,}510$ V) при возрастании скорости поляризации.

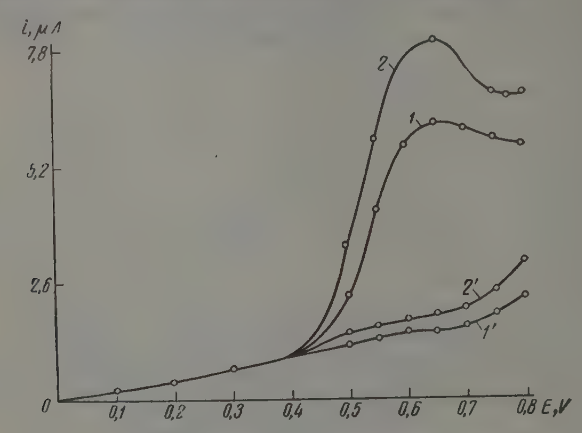



Рис. 9. Влияние температуры на полярографические характеристики. Концентрация фенола $6 \cdot 10^{-5}$ $M$; скорость поляризации 3,0 mV/сек.; *1* и *1'*— полярограммы фенола и фона при 20°; *2* и *2'*— полярограммы фенола и фона при 30°

Увеличение остаточных токов с возрастанием скорости поляризации надо полагать, вызывается не только более ускоренным заряжением при электродного слоя, но также повышением емкости электрода за сче протекания анодного процесса адсорбции кислорода на поверхност активированной платины.

Данные на рис. 9 показывают влияние температуры на полярогра фические характеристики для вращающегося платинового анода при ско рости поляризации 3 mV/сек. и постоянной концентрации фенола, равно $6 \cdot 10^{-5} M$. Из рис. 9 видно, что диффузионный ток растет по мере по вышения температуры. Средний температурный коэффициент предель го тока в интервале 20—30° С при указанном режиме полярографирова ния составляет 2,9% на 1° С. Однако было установлено, что температур ный коэффициент предельного тока несколько возрастает (до 3,5%) пр увеличении концентрации фенола и скорости поляризации. Изменение тем пературы при всех режимах снятия полярограмм не оказывает заметног влияния на потенциал полуволны. Повышение температуры способствуе возникновению максимумов на полярограммах и, следовательно, неко торому снижению «критической» концентрации. Остаточный ток такж возрастает с повышением температуры. Так, при потенциале $E = 0{,}65$ остаточный ток при 20° и 30° С соответственно составляет 1,4 и 1,8 μA

Установленный факт независимости потенциала полуволны от темпе ратуры, а также сравнительно невысокий температурный коэффициен предельного тока убедительно свидетельствуют о том, что при данно режиме полярографирования контролирующей стадией электрохими ческого процесса окисления фенола является процесс диффузии (а н адсорбция или другая стадия электродной реакции). В свою очередь, зави симость температурного коэффициента предельного тока от условий сня

я полярограмм и концентрации фенола указывает на возможность появления диффузионной кинетики при других режимах электролиза.

На рис. 10 и табл. приведены результаты сравнительного исследования полярографического определения фенола ($4{,}0 \cdot 10^{-5}$ *M*) на вращающемся и неподвижном платиновом электродах.

Во всех экспериментах применялся один и тот же платиновый электрод и оптимальная стандартная его обработка. Закономерности, представленные на рис. 10, были воспроизведены в трех сериях экспериментов.

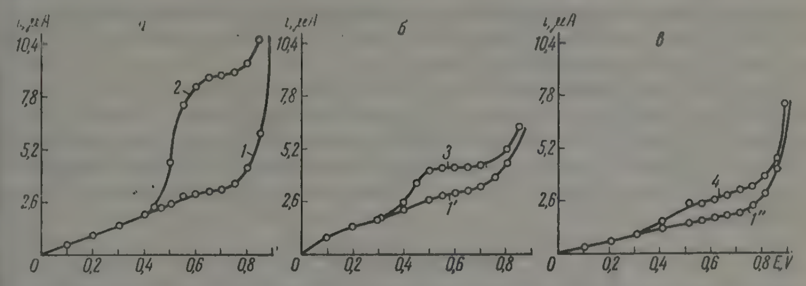



Рис. 10. Полярограммы на вращающемся и стационарном платиновом аноде; фон — 1 *M* $NaNO_3$ + 0,1 *M* $H_3BO_3$ + NaOH; pH = 10,8. Концентрация фенола $4{,}0 \cdot 10^{-5}$ *M*: *1*, *1'*, *1''* — волны фона для вращающихся и неподвижных анодов; *2*, *3*, *4* — волны фенола для вращающихся и неподвижных анодов. *а* — вращающийся анод, скорость 5 *мв/сек*; *б* — неподвижный анод, скорость 5,0 *мв/сек*; *в* — неподвижный анод, скорость 10,7 *мв/сек*

Из рис. 10 и таблицы следует, что потенциал полуволны на вращающемся электроде имеет более положительное значение, чем на неподвижном электроде. Предельные диффузионные токи и, следовательно, чувствительность метода на вращающемся электроде в 4—8 раз выше, чем на неподвижном. На неподвижном электроде остаточный ток превышает диффузионный, причем последний сравнительно невелик.

На вращающемся электроде наблюдается хорошая сходимость последовательно снимаемых полярограмм, в то время как на неподвижном электроде имеет место постепенное спадение предельного диффузионного тока, вызванное сильным «отравлением» электрода.

**Полярографические характеристики для вращающегося и неподвижного платиновых анодов. Концентрация фенола $4 \cdot 10^{-5}$ *M***

| Электрод | Скорость поляриз., mV/сек. | $i_d$, пред., μA | i ост., μA | $E_{1/2}$, V |
|---|---|---|---|---|
| Вращающийся | 5,0 | 5,60 | 3,25 | 0,515 |
| Неподвижный | 5,0 | 1,43 | 2,86 | 0,437 |
| Неподвижный | 0,7 | 1,04 | 2,72 | 0,420 |

Как видно из рис. 10 и таблицы, на неподвижном электроде, в отличие от вращающегося электрода, изменение скорости поляризации от 0,7 до 5 mV/сек. оказывает сравнительно небольшое влияние на величины предельного диффузионного тока и потенциала полуволны. Однако на неподвижном электроде с уменьшением скорости поляризации воспроизводимость измерений резко ухудшается, что проявляется в заметном падении предельного диффузионного тока при последовательном снятии полярограмм из раствора одной и той же концентрации. Эти факты легко объяснимы, если вспомнить ранее рассмотренные причины и закономерности «отравления» вращающегося платинового анода продуктами окисления фенола.

Приведенные данные не только показывают решающее преиму-

щество вращающегося платинового электрода перед неподвижным (для целей полярографического анализа), но, что не менее важно раскрывают причины такого преимущества. В этой связи становятся понятными неудачные попытки некоторых исследователей добиться хорошо воспроизводимых и достаточно точных полярографических определений органических веществ (в частности, фенола [4, 5]) на неподвижном твердом аноде.

Полученные в настоящей работе экспериментальные результаты позволили предложить количественную методику полярографического анализа небольших количеств фенола в водных растворах при использовании вращающегося платинового анода.

Преимущество такой методики перед другими состоит в относительной простоте, достаточной точности (средняя квадратичная ошибка метода составляет 2,5—4%) и применимости для анализа фенола непосредственно в окрашенных и мутных производственных средах, содержащих примеси других органических веществ, в частности α-метилстирола, ацетона, ацетофенона.

## Обсуждение результатов

Результаты настоящего исследования позволяют сделать заключение, что процесс окисления фенола на платиновом вращающемся аноде представляет многоступенчатую (необратимую) реакцию.

При определенных условиях подготовки поверхности анода и проведения электролиза скорость начальных стадий электродной реакции, связанных с разрядом аниона и его взаимодействием с поверхностными кислородными соединениями платины, превышает скорость диффузионного процесса. Такое состояние отвечает оптимальному режиму полярографического анализа: стадия диффузии играет доминирующую роль в формировании тока, и, следовательно, анодный процесс за период снятия полярограмм контролируется диффузионной кинетикой.

Установленные в настоящей работе причина и некоторые закономерности своеобразного «отравления» электрода убедительно доказывают, что сложная анодная реакция окисления фенола включает также вторичные замедленные, необратимые стадии, связанные с полимеризацией и адсорбцией продуктов окисления на платиновом аноде. Последнее обстоятельство при определенных условиях снятия полярограмм приводит к частичному или полному снятию диффузионных ограничений.

Как показали прямые измерения, степень «отравления» электрода и продолжительность сохранения такого состояния зависят не только от концентрации фенола в растворе, но также от таких факторов, как скорость вращения электрода, скорость поляризации, температуры раствора, состояние поверхности платинового электрода до и после каждого измерения. Отсюда следует, что истинным критерием степени «отравления» электрода является количество продуктов окисления фенола, адсорбирующихся в единицу времени на поверхности платинового анода. Этот вывод находится в согласии с результатами работ А. Н. Фрумкина [13] и Е. М. Скобеца [1] по окислению некоторых анионов и органических соединений с концентрацией выше $1 \cdot 10^{-3}$ $M$ на платиновом аноде. В таких условиях на кривых $i_d$ — $E$ неизменно возникали максимумы, а функция $i_d$ — $c$ имела нелинейный ход; это объяснялось ограничениями электродных стадий процесса и, в частности, адсорбцией анионов на поверхности электрода.

Из экспериментальных данных настоящей работы следует, что величина предельного тока зависит не только от концентрации фенола и условий диффузии (скорости вращения электрода, температуры и пр.), но также от скорости поляризации и физико-химического состояния поверхности платинового анода. Величина остаточных токов также зависит от этих факторов.

В ряде исследований было установлено, что при многократном ктрохимическом окислении платины образуются поверхностные сные соединения, имеющие высокую химическую, фотохимичес- о и каталитическую активность [8—10]. Степень активности и, частности, окислительная способность такого окисно-платинового ктрода, отражающая прочность связи кислорода с платиной, зависит ряда факторов и в первую очередь от состава, структуры и «времени зни» окислов на поверхности платины [9—12].

Результаты настоящей работы и литературные данные по окислению пла- ы [8—12] позволяют предполагать, что во вторичных стадиях электрод- і реакции окисления фенола принимают участие поверхностные окислы тины. Скорость вторичных стадий электродной реакции, следующих актом ионного разряда, будут тем выше, чем электрохимически активнее атиновый анод. Таким образом, на хорошо активированном электроде двергнутом анодной обработке или обжигу) при определенных условиях ыта достигается такое положение, когда скорость вторичных стадий исления фенола будет несоизмеримо выше, чем скорость диффузии ио- з к поверхности электрода, и, следовательно, вся реакция в целом будет тролироваться диффузионной кинетикой. Это имеет место при реко- ндуемом оптимальном режиме полярографического анализа для кон- трацій фенола в пределах $10 \cdot 10^{-5}$—$1,0 \cdot 10^{-4} M$.

Такие факты, как сравнительно легкая окисляемость фенола в усло- ях, когда весь процесс контролируется диффузионной кинетикой, не- висимость потенциала полуволны от скорости поляризации и темпера- ры раствора, а также отсутствие различия в потенциалах выделения нола на платиновом и графитовом анодах [4] указывают на то, что при инятом режиме электролиза первичная стадия электродной реакции отекает с повышенной скоростью и близка к обратимой. Следовательно, кономерности, связывающие изменение потенциала электрода в зави- мости от диффузионного тока могут быть выражены известным уравне- ем:

$$E = E_{1/2} + 2{,}3\,\frac{RT}{nF}\lg\frac{i_d - i}{i}.$$

Величина $n$, характеризующая число электронов, участвующих во оричных стадиях окисления, вычисленная из большого числа поляро- амм, оказалась близкой к единице. Это дает основание предполагать, о реакция окисления фенола на платиновом вращающемся электроде отекает через промежуточную стадию образования свободного ради- ала простого эфира фенола ($C_6H_5O$). Литературные данные, относящие- я к окислению фенола, вполне согласуются с этим предположением [5, 14, 5]. Отмечается, что в настоящей работе, посвященной анодному окисле- ию фенола с целью изыскания оптимальных условий полярографи- еского анализа, был применен наиболее простой и удобный для этой цели ращающийся вертикальный проволочный электрод. Поскольку, однако, ля такого электрода, в отличие от дискового, до настоящего времени олностью не решено уравнение диффузии, то естественно, что рассмат- иваемые выводы о кинетике реакции окисления фенола не могут быть пока роверены строго количественно.

Ниже на основе экспериментальных данных настоящей работы пред- тавлен возможный механизм окисления фенола на платиновом вращаю- щемся электроде:

$$Pt + H_2O - e = Pt(O)^* + 2H^+; \qquad (1)$$

$$C_6H_5OH = C_6H_5O' + 2H^+; \qquad (2)$$

$$Pt(O) + C_6H_5O' = C_6H_5O + Pt + O + e; \qquad (3)$$

$$C_6H_5O \rightarrow \text{превращение в смолообразный продукт (полимеры)}. \qquad (4)$$

* Условное написание поверхностного кислородного соединения.

При оптимальном режиме подготовки платинового электрода и св… полярограмм стадии (1), (2), (3) реакции окисления фенола проте… сравнительно быстро, что обеспечивает ее диффузионный контрол…

В случае, когда платиновый электрод обладает низкой окислител… способностью, по причине недостаточной его активации, стадии (1) … соответственно протекают более замедленно, что может привести к ча… ному или полному нарушению диффузионной кинетики.

Стадия (4) протекает необратимо, и потому ее влияние на всю реа… в целом обусловлено количеством фенола, превращенного за единицу … мени в смолообразный продукт окисления: чем меньше это количе… тем меньше вероятность «отравления» электрода и нарушения диффуз… ной кинетики. В предложенном возможном механизме отражен при… пиально существенный вывод о том, что в процессе электрохимичес… окисления фенола принимают участие поверхностные кислородные… единения платины. В свете рассмотренного механизма процесса окисл… фенола легко объяснить целесообразность применения повышенных … ростей изменения потенциала, так как это, с одной стороны, способст… поддержанию электрода в более активном состоянии, а с другой стор… повышая предельный ток, уменьшает вероятность «отравления» электр…

Надо полагать, что выводы настоящего исследования и разрабо… ная полярографическая методика анализа относятся не только к фен… но могут быть распространены на многие другие органические вещес… подверженные необратимому окислению на платиновом аноде.

## Выводы

1. Исследован процесс полярографического определения фенола … платиновом вращающемся аноде. Установлены причины и некоторые … кономерности «отравления» платинового электрода, приводящие к … тию диффузионных ограничений.

2. Найдены оптимальные условия подготовки электрода и про… ния опыта для получения четких и воспроизводимых полярографиче… волн фенола, отвечающих большим предельным током.

3. Изучено влияние скорости поляризации, температуры раств… режима работы и скорости вращения платинового анода на величины … дельного тока, остаточного тока, потенциала полуволны и другие пол… графические характеристики.

4. Рассмотрен возможный механизм реакции окисления фенола … вращающемся платиновом аноде.

5. Предложена новая методика количественного полярографичес… анализа на платиновом вращающемся аноде небольших количеств фе… в водных растворах.

Научно-исследовательский
институт синтетических смол
Москва

Поступил…
14.XII.195…

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Скобец, Н. Н. Атоманенко, Заводск. лаборатория, 15, … 1949.
2. W. M. Mac-Nevin, T. R. Sweet, Quart. J. Studies 12, 46, 1951.
3. I. W. Surgent, A. L. Clifford, W. R. Leman, Analyt. Chem. … 1723, 1953
4. V. E. Gaylor, P. J. Elving, A. U. Conrad, Analyt. Chem., 25, … 1953.
5. J. Hedenburg, H. Freiser, Analyt. Chem., 25, № 9, 1356, 1953.
6. Y. Y. Lord, L. B. Rogers, Analyt. Chem., 26, 284, 1954.
7. В. И. Гинзбург, Т. А. Фришман, Тр. НИИСС, т. I, 360 1958.
8. Н. Н. Федотов, Диссертация. Физ.-хим. ин-т им. Карпова, 1940.
9. В. И. Гинзбург, В. И. Веселовский, Ж. физ. химии, 24, 366, …

К. И. Розенталь, В. И. Веселовский, Ж. физ. химии, 27, 1163, 1953.
А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 14, 1200, 1940.
Ц. И. Залкинд и Б. В. Эршлер, Ж. физ. химии, 25, 65, 1951.
А. Н. Фрумкин, Э. А. Айказян, Докл. АН СССР, 100, 315, 1955.
S. L. Cosgrove, W. A. Waters. J. Chem. Soc., 3189, 1949.
T. Campell, G. Coppinger, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1469, 1952.

---

# POLAROGRAPHIC OXIDATION OF PHENOL ON THE ROTATING PLATINUM ANODE

*V. I. Ginzburg (Moscow)*

## Summary

A study has been made of the polarographic oxidation of phenol on the stationary [and] rotating platinum anode. The reasons for the «poisoning» of the anode, leading to [re]moval of the diffusion restrictions, have been established.

Optimal conditions for the preparation of the platinum anode and determination [of] the voltametric curves to obtain reproducible waves for phenol, corresponding to [lar]ge limiting currents have been found.

The effect of the electrode history, of the rotating speed of the electrode, of the rate [of] application of the potential and of the solution temperature on the limiting current [val]ue, residual current, half-wave potential and other polarographic characteristics has [bee]n studied.

The oxidation of phenol on the activated rotating platinum electrode has been found [to] proceed irreversibly with diffusion limits.

It has been suggested that the electrode stages of the process take place with the [pa]rticipation of surface oxides of platinum, a free radical of phenol ether being formed [an]d end in the formation of capillary active polymers.

A new polarographic method for the analysis of small amounts ($>1.0 \times 10^{-5}$ M) of [ph]enol on a rotating platinum electrode has been developed.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

# СПЕКТРЫ И ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ *п*-ПРОИЗВОДНЫХ ДИМЕТИЛАНИЛИНА

*В. Н. Васильева, В. П. Базов и М. А. Гейдерих*

В статье [1] было рассмотрено влияние заместителей на свойства мо лекул типа X —⟨⟩— $NO_2$. В таких молекулах сильнее выражен признаки влияния электроположительных заместителей X; в молекула

X —⟨⟩— $NR_2$, напротив, более явно выражено влияние электро отрицательных групп X*.

В этой статье мы кратко рассмотрим результаты исследования спек ров и дипольных моментов ряда пара-производных диметиланили с электроотрицательными заместителями.

Судя по разнице между дипольными моментами алифатических ам нов, $AlkNR_2$, и диметиланилина, которая указывает на существенное см щение электронов в молекуле диметиланилина в направлении от N к бензольному кольцу, группу $NR_2$ можно причислить к наиболее электр положительным заместителям (здесь и в дальнейшем R — метильна группа). При наличии в молекуле X —⟨⟩— $NR_2$ электроотрицател ного заместителя X обычно наблюдается дополнительное смещение эле тронов в направлении от $NR_2$ к X, которое приводит к повышени дипольного момента.

Влияние бензольного кольца и группы $NR_2$ на X можно проследить частотам колебаний атомов в группе X, привлекая при этом данные интенсивности линий (полос) в спектрах комбинационного рассеяния инфракрасных спектрах поглощения. В связи с изучением данных об и тенсивности линий комбинационного рассеяния мы заметим, что еще в 1936 Кольрауш [3] отмечал сильное повышение интенсивности линий карб нильной группы при сопряжении этой группы с двойными связями и бензольным кольцом. Позднее М. В. Волькенштейн [4] произвел колич ственные измерения интенсивности и нашел сильное повышение интенси ности линии C = O у ацетофенона и бензофенона (приписывая это смещ нию электронов от бензольного кольца к атому кислорода карбонил ной группы). В дальнейших работах было показано, что повыше ное значение интенсивности является довольно характерным признак сопряжения π-связей.

Влияние заместителей на оптические свойства тесно связано с вли нием их на положение и интенсивность полос поглощения в ультрафиол товых спектрах. Мы обратим внимание на наиболее интенсивные поло поглощения, так как они имеют особенно большое значение для мног оптических свойств.

В таблице приводятся следующие данные:

1) Положение (λ в Å) интенсивных полос поглощения соединен ⟨⟩— X и $R_2N$ —⟨⟩— X; в скобках — значения ε/1000, где ε

---

* Относительно термина «электроотрицательные заместители» см. замечание статье [2].

**Влияние группы $R_2N\cdot$ на свойства молекул $R_2N$—⬡—X**

| Группа X в ⬡—X и $R_2N$—⬡—X | Ультрафиолетовые спектры поглощения в гептане, λ, Å | | | EMR $R_2N\cdot C_6H_4\cdot X$, $см^3$ | Линия группы X в спектрах комб. рассеяния | | | | | | | | μ,D |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ⬡—X | $R_2N$—⬡—X | | | Частота ω, $см^{-1}$ | | | | Коэф. интенсивности $I_X$ | | | $I_X(R_2N$—⬡—X$)$ / $I_X($⬡—X$)$ | |
| | | | | | ⬡—X | | $R_2N$—⬡—X | | RX | ⬡—X | $R_2N$—⬡—X | | |
| | $\lambda_1$ | $\lambda_1$ | $\lambda_2$ | | | | | | | | | | |
| | Гп | Гп | Гп | Б | Гп | Б | Гп | Б | $CCl_4$ | $CCl_4$ | Б | | Б |
| —N=O | 2800(11) | 3940(28) | 2650(7) | — | — | 1448[б] | 1423[б] | 1410[б] | — | — | — | — | 6,90[л] |
| —$NO_2$ | 2520(9,6)[л] | 3530(20) | 2260(9) | 9 | 1347 | 1347 | 1330 | 1319 | 40 | 700[л] | 170000 | 200 | 6,90[л] |
| —CHO | 2420(14) | 3250(30) | 2330(8) | 4,7 | 1712 | 1706 | 1700 | 1687 | ~14 | 200 | 4200[г] | 20 | 5,60[л] |
| —COR | 2380(12)[л] | 3150(29) | 2300(8) | — | 1695 | 1691 | — | 1669 | 14 | 160 | — | — | 5,05[л] |
| —COOH | 2320(12,5)[л] | 3070(25) | 2250(7) | — | — | 1740[л] | — | — | — | — | — | — | — |
| —COOR | 2290(12)[л] | 3000(24) | 2230(9) | 3,3 | 1733 | 1725 | 1720 | 1710 | 14 | 100 | ~1500[г] | 15 | 3,90 |
| —CN | 2230(12,5)[л] | 2800(27) | 2190(9) | <3 | 2233 | 2230 | 2222 | 2216 | ~37 | 330[л] | ~2300[д] | 7 | 6,60 |
| —$SO_2R$ | 2160(8) | 2740(24) | 2160(9) | — | — | 1158 | — | 1144 | ~100[д] | ~80[д] | ~200[д] | ~3 | 6,65 |
| —C≡C | 2440(13,5)[л] | ~2900[в] | — | 1 | 1631 | 1631 | — | — | 30 | 240[л] | — | — | 2,17[л] |
| —H | 2020(7,3)[л] | 2500(13,5)[л] | 2000(22) | 0 | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,58[л] |

Примечания: а) $R$ — метильная группа; б) отнесение частоты к группе N=O не вполне достоверно; в) λ оценена на основании аналогий; г) это значение получено измерением раствора в уксусноэтиловом эфире; д) значение получено измерением раствора в ацетонитриле; л) по литературным данным.

молярный (десятичный) коэффициент поглощения в максимуме; криві поглощения, полученные при помощи фотоэлектрического спектрофото метра СФ-4, приведены на рис. 1—3 (растворитель — гептан).

2) Экзальтация молекулярной рефракции, EMR, у соединени $R_2N$—⟨C₆H₄⟩—X сверх той, которая наблюдалась у PhX и $PhNR_2$ (дл линии *D* натрия, в *см*³, по измерениям Каран и Палермити [5] в бен зольных растворах).

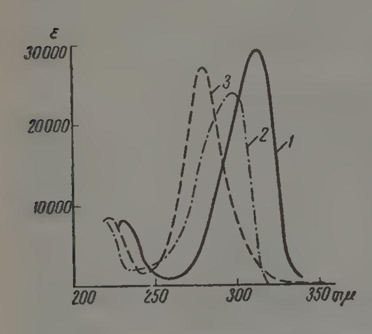



Рис. 1. Спектры поглощения в гептане: *1* — *п*-диметиламиноацетофенона; *2* — метиловог эфира *п*-диметиламинобензойной кислоты *3* — нитрила *п*-диметиламинобензойной кис лоты

3) Частота валентного колебания атомов в группе X у соединений PhX и $R_2N$—⟨C₆H₄⟩—X в спектрах комбинационного рассеяния (раман- спектрах) растворов (ω в *см*⁻¹).

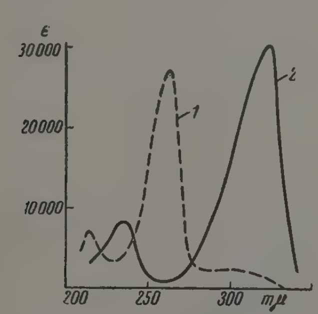



Рис. 2. Спектры поглощения в гептане: *1* — *п*-йоддиметиламинобензола; *2* — *п*-диметиламинобензальдегида

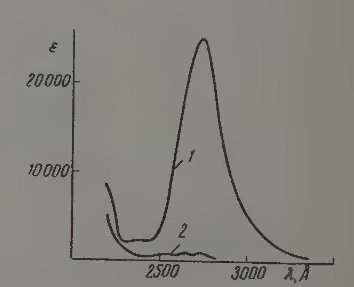



Рис. 3. Спектры: *1* — *п*-диметиламинофенилметилсульфона; *2*—метилфенилсульфона

4) Молярные коэффициенты интегральной интенсивности ($I_X$) линий комбинационного рассеяния, частоты которых даны в предыдущих столбцах (за единицу принята $^1/_{100}$ интенсивности линии 313 *см*⁻¹ четыреххлористого углерода при возбуждении спектра линий ртути 4358Å).

5) Дипольные моменты μ соединений $R_2N$—⟨C₆H₄⟩—X в дебаях; измерены в бензоле при 25°C*.

---

* Кроме приведенных в таблице, были также измерены дипольные моменты ряда других ароматических соединений: *4*-оксибензонитрил 5,00; *4*-аминобензонитрил 5,02; α-нафтонитрил 4,16; β-нафтонитрил 4,33; *2,4,6*-трихлорбензонитрил 3,70; *2*-хлорнитробензол 4,35; *2,6*-дихлорнитробензол 5,10; *2,4,6*-трибромнитробензол 3,17; антрон-3,66 дебая (в бензольных растворах).

Подробности о методах измерений приведены в статье [2].
Растворители указаны в каждом столбце (Гп — гептан, Б — бензол).
Судя по данным таблицы, влияние диметиламиногруппы на свойства х исследованных молекул имеет одинаковый характер: она вызывает ближение и усиление полосы поглощения $\lambda_1$, увеличение экзальтации, ракции и интенсивности линий комбинационного рассеяния, снижение тот групп X, а также повышение дипольных моментов, направленных $NR_2$ к X, в большей степени, чем это следует из аддитивной схемы. динения с наиболее электроотрицательными группами ($NO_2$, NO, O) в наибольшей степени подвержены влиянию группы $NR_2$. Детальо соответствия между различными признаками влияния, однако, не людается.

Рассматривая данные об интенсивности линий комбинационного расния, нужно иметь в виду, что приведенные в таблице величины относя к колебаниям атомов в разных группах. Поэтому нельзя ожидать тветствия между данными для различных соединений в столбце 12 и ожением полос поглощения. Тем не менее можно отметить, что степень растания коэффициентов интенсивности линий группы X при переде от ⬡—X к $R_2N$—⬡—X (столбец 13 таблицы) тем больше, чем же расположена интенсивная полоса поглощения в области 2500—3500Å. зальтация рефракции [3] по порядку величины соответствует тому, что жно ожидать, судя по спектрам поглощения (см. [2]).

Для количественных сравнений влияния заместителей на различные йства нужно исключить роль межмолекулярного взаимодействия, так к механизм влияния растворителей на $\lambda$, $\omega$, $\mu$ и другие параметры отнюдь идентичен, а влияние среды на свойства рассматриваемых здесь аротических соединений весьма существенно. Так, при небольших разчиях в частотах изменения под действием межмолекулярных сил приретают большое значение; таблица показывает, что разность однотипх частот двух соединений может сильно измениться при переходе от ного растворителя к другому. К сожалению, данные для паров трудно ступны. Использование наиболее индифферентных растворителей кже не всегда возможно в связи с малой растворимостью.

Авторы пользуются случаем выразить благодарность П. П. Шорыгину руководство и помощь в работе.

## Выводы

1. Изучены ультрафиолетовые спектры поглощения, спектры комбиционного рассеяния и дипольные моменты ряда пара-производных диетиланилина, $X—C_6H_4—NMe_2$, содержащих различные электроотицательные группы X.
2. Экспериментальные данные показали, что влияние диметиламиноруппы на свойства ряда исследованных молекул имеет приблизительно динаковый характер. Это влияние существенно больше, чем следовало бы кидать, исходя из допущения аддитивности влияния двух заместителей.
3. Соединения с наиболее электроотрицательными группами в наибольей степени подвержены влиянию группы $NR_2$. Детального соответствия ежду различными признаками взаимного влияния заместителей, однако, е наблюдается.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова.
Академия наук СССР
Институт органической химии

Поступила
14.XII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Шорыгин, З. С. Егорова, Докл. АН СССР, 118, 763, 1958.
2. П. П. Шорыгин, З. С. Егорова, Ж. физ. химии, 32, 915, 1958.
3. F. Kohlrausch, Phys. Z., 37, 58, 1936.
4. М. В. Волькенштейн, Ж. физ. химии, 17, 62, 1943.
5. C. Curran, F. Palermiti, J. Amer. Chem. Soc. 73, 3733, 1951.

---

## SPECTRA AND DIPOLE MOMENTS OF PARA-DERIVATIVES OF DIMETHYLANILINE

*V. N. Vasil'eva*, *V. P. Bazov* and *M. A. Geiderikh (Moscow)*

Summary

An experimental study has been made of the ultraviolet absorption spectra, frequ cies and intensity coefficients of the lines in the Raman spectra and of the dipole ments of a number of aromatic compounds, chiefly the para-derivatives of dimetl aniline $X — C_6H_4 — NMe_2$ with various electronegative substituents X containing d ble and triple bonds. The main attention has been paid to the Raman lines correspo ing to these multiple bonds.

It has been shown that the effect of the dimethylamino group on the properties various molecules $X \cdot C_6H_4 \cdot NMe_2$ is approximately of the same nature. In all ca there is an approaching of the absorption bands, a lowering of the vibration frequency the multiple bonds of the groups X and increase in the dipole moments in excess of t calculated on the basis of the additive scheme. No detailed correspondence between various manifestations of the mutual effect of substituents has been observed, howev

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 7

# ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ, ОБРАЗОВАННЫХ ПАРАФИНОВЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ И СПИРТАМИ ЖИРНОГО РЯДА

*В. Б. Коган, В. М. Фридман и Т. Г. Романова*

Жирные спирты получают все большее применение, что стимулирует рост их производства. При получении их некоторыми методами, например путем гидрирования сложных эфиров жирных кислот, могут образоваться смеси спиртов с углеводородами. Поэтому возникает необходимость исследования физико-химических свойств таких смесей.

В литературе имеются данные о равновесии в системах, образованных метиловым спиртом с гексаном [1] и гептаном [2], а также этиловым спиртом с пентаном [3], гексаном [4], гептаном [5—7] и изооктаном [8].

В то же время совсем нет данных о равновесии смесей углеводородов с пропиловым спиртом, и имеется всего одна работа [5] — с бутиловым спиртом. Как будет показано ниже, данные, приведенные в работе [5], при проверке их по методу Редлиха и Кистера [9] оказались весьма неточными. Учитывая это обстоятельство, а также то, что бутиловый спирт используется в производстве жирных спиртов, нами было выполнено экспериментальное исследование равновесия между жидкостью и паром в системах, образованных бутиловым спиртом соответственно с гептаном, октаном и нонаном.

## Экспериментальная часть

Примененные в качестве исходных веществ углеводороды и бутиловый спирт характеризуются показателями, приведенными в табл. 1. Сравнение экспериментальных и приведенных в справочной литературе [10] данных свидетельствует о чистоте применявшихся веществ.

Таблица 1

**Сопоставление экспериментальных и литературных значений физических констант применявшихся веществ**

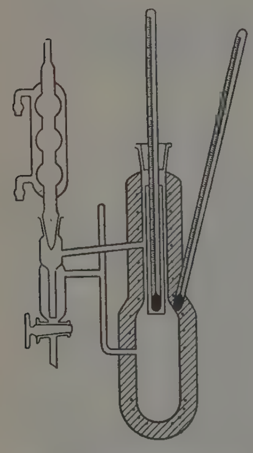
| Наименование веществ | Т. кип. | | Показатель преломления | |
|---|---|---|---|---|
| | экспериментальная | по литературным данным | экспериментальный | по литературным данным |
| *н*-Гептан | 98,4 | 98,43 | $1,3877^{20}$ | $1,3876^{20}$ |
| *н*-Октан | 125,4 | 125,66 | $1,3976^{20}$ | $1,3976^{20}$ |
| *н*-Нонан | 150,5 | 150,80 | $1,4035^{25}$ | $1,4025^{25}$ |
| *н*-Бутиловый спирт | 117,4 | 117,4 | $1,3997^{20}$ | $1,3991^{20}$ |

Исследование равновесия между жидкостью и паром производилось в циркуляционном приборе, изображенном на рис. 1. Этот прибор, отличающийся относительно небольшими размерами парового пространства и рабочей емкостью ~ 100 *мл*, был снабжен электрообмоткой в нижней части — для кипячения загруженной жидкости и в верхней части — для компенсации потерь тепла в окружающую среду. Температура снаружи прибора, определяемая по термометру с ценой деления 0,1° С, вставлен-

ному в теплоизоляцию верхней части прибора, поддерживалась на 1—2° выше темп ратуры паров, определяемой по внутреннему термометру того же класса точности

Наиболее объективным критерием правильности данных, полученных на это приборе, является то, что эти данные, как будет показано ниже, удовлетворяют тр бованиям термодинамической проверки.

После загрузки исходной смеси в прибор и нагрева ее до кипения, давление приборе устанавливалось равным 760 *мм* рт. ст. Пробы жидкости и конденсата пар вой фазы отбирались через 2 часа после начала к пения, так как экспериментально было установле что этого времени достаточно для установления равн весия. Составы проб определялись путем анализа н содержание спирта по методу, основанному на взаим действии его с фталевым ангидридом и последующе титровании избытка фталевой кислоты раствором едко натра [11].


Рис. 1. Прибор для исследования равновесия между жидкостью и паром

Полученные экспериментальные данные рассчитанные по ним коэффициенты активност приводятся в табл. 2—4.

На рис. 2 изображены зависимости лога рифма отношения коэффициентов активности бу танола и углеводородов от концентрации бута нола, позволяющие проверить полученные дан ные по методу Редлиха и Кистера [9]. Как вид но из рис. 2, экспериментальные точки дл всех систем хорошо ложатся на одну прямую пересекающую ось абсцисс при $x=0{,}5$, а пло щади под положительной и над отрицательно ветвями кривых $\lg \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = f(x)$ практически рав ны. Это подтверждает правильность полученных данных. Линейная зависимость логарифма отношения коэффициентов активности компонентов от состава является, как известно, характерным признаком регулярных растворов.

Нанесенные на тот же рисунок точки для системы бутанол — гептан, вычисленные по литературным данным [5], показывают значительный разброс, что свидетельствует о недостаточной точности этих данных.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что точки для систем, состоящих из бутилового спирта и различных углеводородов, располагаются на одной прямой. Это свидетельствует о том, что члены гомологи-

Таблица 2

**Данные о равновесии между жидкостью и паром в системе бутиловый спирт — гептан при 760 *мм* рт. ст.**

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x_{бут}$, мол. % | 7,3 | 12,8 | 25,5 | 42,7 | 48,5 | 65,3 | 77,3 | 93,0 |
| $y_{бут}$, мол. % | 14,4 | 18,8 | 23,4 | 27,6 | 29,0 | 34,8 | 42,7 | 65,8 |
| Температура | 95,0 | 94,3 | 93,9 | 94,4 | 94,7 | 97,0 | 100,1 | 109,8 |
| $\gamma_{бут}$ | 4,68 | 3,62 | 2,30 | 1,59 | 1,45 | 1,18 | 1,07 | 0,95 |
| $\gamma_{гепт}$ | 1,02 | 1,05 | 1,18 | 1,43 | 1,54 | 1,97 | 2,41 | 3,57 |

Таблица 3

**Данные о равновесии между жидкостью и паром в системе бутиловый спирт — октан при 760 *мм* рт. ст.**

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x_{бут}$, мол. % | 9,4 | 25,9 | 40,9 | 54,2 | 60,3 | 71,2 | 79,0 | 84,8 | 87,0 | 93,9 |
| $y_{бут}$, мол. % | 29,5 | 46,2 | 50,6 | 54,3 | 56,2 | 60,7 | 64,9 | 69,7 | 71,5 | 82,6 |
| Температура | 115,6 | 110,5 | 109,7 | 109,2 | 109,3 | 109,7 | 110,3 | 111,4 | 111,9 | 114,0 |
| $\gamma_{бут}$ | 3,56 | 2,33 | 1,66 | 1,33 | 1,24 | 1,14 | 1,07 | 1,07 | 1,02 | 1,01 |
| $\gamma_{окт}$ | 1,04 | 1,13 | 1,34 | 1,61 | 1,78 | 2,19 | 2,66 | 3,03 | 3,26 | 4,02 |

кого ряда предельных углеводородов обладают одинаковым поведением истемах, образованных ими с бутиловым спиртом.

Представляло интерес выяспить, соблюдаются ли указанные закононости в системах, образуемых другими спиртами. С этой целью были изведены соответствующе расчеты по имеющимся литературе данным для тем, образованных предельными углеводородами с тиловым и этиловым спирии.

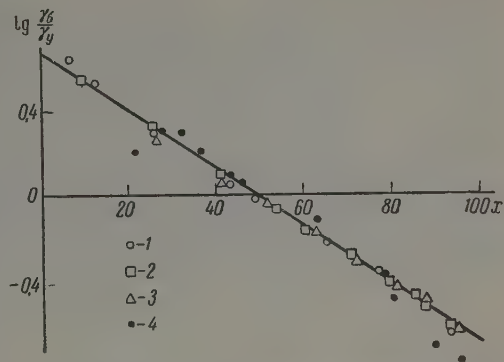
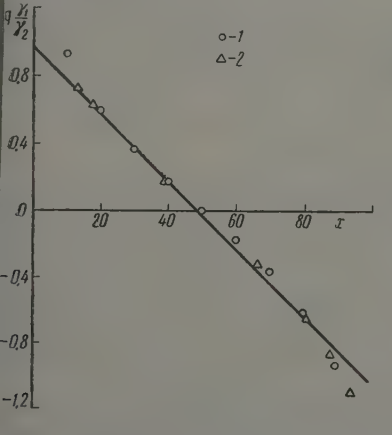



Рис. 2. Зависимости логарифма отношения коэффициентов активности бутилового спирта и углеводородов: *1* — гептан; *2* — октан; *3* — нонан, *4* — гептан [5]

На рис. 3 и 4 приведены висимости логарифма отношения коэффициентов активсти спиртов и углеводоов от концентрации спир Для систем этиловый ирт — пентан [3], этилой спирт — гексан [4], иловый спирт —гептан [5] этиловый спирт—изооктан ] на рис. 4 приведены опытые данные для крайных температур, приведенных в использованных литературных источниках. Как видно из рис. 3 и 4, для сием, содержащих метиловый или этиловый спирт, как и для систем, разованных бутанолом, точки располагаются на прямых, независимо входящего в систему углеводорода и от температуры. Отклонения неторых точек от прямой (не превышающие 5—7%) вызваны, по-видимому, достаточной точностью экспериментальных данных и не нарушают лийного характера зависимости логарифма отношения коэффициентов тивности от состава раствора. Отсюда следует, что метиловый и этиловый спирты, подобно бутиловому, образуют с парафиновыми углеводородами растворы, близкие к регулярным.




ис. 3. Зависимость логарифма отношеия коэффициентов активности метиового спирта и углеводородов от моярной концентрации спирта $x$: *1* — гексан [1]; *2* — гептан [2]

Сравнение хода прямых на рис. 2—4 показывает, что с повышением молекулярного веса спирта значение логарифма отношения коэффициентов активности компонентов системы на концах прямых *A* уменьшается. Это указывает на уменьшение степени отклонения от закона Рауля в системах углеводород — спирт с увеличением молекулярного веса последнего. Так, для систем с метиловым спиртом A = 0,970, с этиловым спиртом *A* = 0,905, а с бутиловым *A* =0,710, независимо от того, какой углеводород является вторым компонентом.

Изложенные закономерности дают возможность предсказывать данные о равновесии для тех систем, состоящих из спиртов и углеводородов, для которых экспериментальные анные отсутствуют. Это было подтверждено на примере определения остава азеотропной смеси в системе изопропиловый спирт — гептан.

Таблица

**Данные о равновесии между жидкостью и паром в системе бутиловый спирт нонан при 760 *мм* рт. ст.**

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x_{бут}$, мол. % | 26,2 | 41,7 | 51,7 | 52,2 | 62,8 | 71,5 | 81,1 | 87,9 | 94 |
| $y_{бут}$, мол. % | 62,7 | 69,2 | 72,0 | 71,5 | 74,7 | 76,6 | 81,4 | 85,7 | 91 |
| Температура | 121,6 | 118,6 | 117,5 | 117,6 | 116,7 | 116,4 | 116,2 | 116,2 | 116 |
| $\gamma_{бут}$ | 2,13 | 1,64 | 1,39 | 1,36 | 1,24 | 1,15 | 1,07 | 1,05 | 1 |
| $\gamma_{нон}$ | 1,17 | 1,35 | 1,54 | 1,57 | 1,85 | 2,26 | 2,81 | 3,26 | 4 |

Путем интерполяции приведенных выше значений величины $A$, ко станта $A$ для систем, образованных пропиловым спиртом и углеводор дами, была оценена равной 0,820. При помощи заимствованных из ли ратуры [12] данных о давлении паров чистых веществ, по уравнению:

$$A(1 - 2x_{1аз}) = \frac{p_2^0}{p_1^0},$$

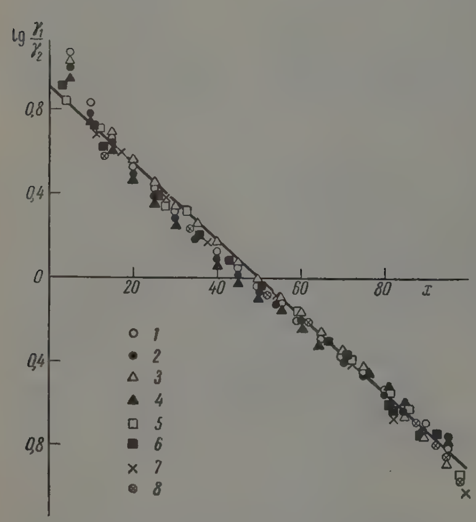



Рис. 4. Зависимость логариф отношения коэффициентов акти ности этилового спирта и угле дородов от молярной концент ции спирта $x$: *1* — пентан, — [3]; *2* — пентан, 20° [5]; *3* гексан, 10° [4]; *4* — гексан, [4]; *5* — гептан, 30° [5]; *6* гептан, 70° [5]; *7* — изоокта 25° [8]; *8* — изооктан, 50° С [

(где $x_{1аз}$— молярная доля 1-го компонента в азеотропе, $p_1^0$ и $p_2^0$— давлени паров чистых компонентов), было найдено, что содержание изопропил вого спирта в азеотропной смеси с гептаном составляет 46,8% по вес (59,7 мол.%).

Истинный состав азеотропа был определен * путем ректификаци эквимолекулярной смеси изопропилового спирта и гептана в колонке с э фективностью 40 теоретических тарелок и оказался равным 47,6 вес. изопропанола (т. кип. азеотропа 76,4°).

Следует отметить, что найденный нами состав азеотропа отличает от данных, приведенных в справочнике [13], что указывает на нето ность последних.

## Выводы

1. Исследовано равновесие между жидкостью и паром в система образованных бутиловым спиртом и соответственно гептаном, октаном нонаном.

* Определение состава азеотропа было проведено Т. С. Толстовой.

2. На основании полученных результатов, а также обработки литературных данных по равновесию между жидкостью и паром в системах, [о]бразованных метиловым и этиловым спиртами с парафиновыми углеводородами, установлено, что спирты и указанные углеводороды образуют [си]стемы, близкие к регулярным.

3. Показано, что зависимость логарифма отношения коэффициентов [акт]ивности компонентов для систем, образованных каждым спиртом и раз[лич]ными углеводородами, одинакова. Степень отклонения от закона Рау[ля] уменьшается с увеличением молекулярного веса спирта.

4. Определены значения констант в уравнениях, выражающих зави[сим]ость логарифма отношения коэффициентов активности от состава для [сис]тем, образованных парафиновыми углеводородами с метиловым, эти[лов]ым и бутиловым спиртами. Показана возможность предсказания при [по]мощи найденных зависимостей данных о равновесии в системах, со[сто]ящих из парафиновых углеводородов и жирных спиртов, что подтвер[жд]ено на примере расчета состава азеотропа в системе изопропиловый [сп]ирт — гептан.

Государственный институт
прикладной химии
Ленинград

Поступила
18.XII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. J. B. Ferguson, J. Phys. Chem., 36, 1125, 1932.
2. M. Benedict, A. Johnson, E. Solomon, L. C. Rubin, Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs, 41, 371, 1945.
3. N. Isii, J. Soc. Chem. Inds. Japan, 38, 12, 705, 1935.
4. N. Isii, J. Soc. Chem. Inds. Japan, 38, 11, 659, 1935.
5. C. P. Smith, E. W. Engel, J. Amer. Chem. Soc., 51, 9, 2760, 1929.
6. J. B. Ferguson, M. Freed, A. C. Morris, J. Phys. Chem., 37, 1, 87, 1933.
7. K. Katz, M. Newman, Industr. and Engng Chem., 48, 1, 137, 1956.
8. C. B. Kretschmar, J. Nowakowska, R. Wiebe, J. Amer. Chem. Soc., 70, 5, 1785, 1948.
9. O. Redlich, A. K. Kister, Industr. and Engug. Chem., 40, 345, 1948.
10. Справочник химика, Госхимиздат, 1951.
11. P. J. Elving, Analyt. Chem., 19, 12, 1006, 1947.
12. Д. Р. Стэлл, Таблицы давления паров индивидуальных веществ, ИИЛ, 1949.
13 Л. Хорсли, Таблицы азеотропных смесей, ИИЛ, 1951.

## PHASE EQUILIBRIA IN SYSTEMS FORMED BY PARAFFIN HYDROCARBONS AND ALIPHATIC ALCOHOLS

*V. B. Kogan, V. M. Fridman* and *T. G. Romanova* *(Leningrad)*

Summary

Liquid-vapor equilibria in systems formed by butyl alcohol and heptane, octane [a]nd nonane have been studied. It was found that the relation between the logarithm of [t]he ratio of activity coefficients and the composition is linear, i. e. the solutions are [r]egular.

It was shown by analysis of published data on vapor-liquid equilibria in systems [f]ormed by paraffinic hydrocarbons and methyl and ethyl alcohols that the same relationship holds for these systems.

It has also been found that the quantity $A = \lg\gamma$ for $X = 0$ within the limits investigated does not depend upon the size of the hydrocarbon molecule, but only upon the molecular weight of the alcohol, diminishing with increase of the latter.

For systems formed by methyl, ethyl and butyl alcohols the constant equals respectively 0.970, 0.905 and 710.

It has been shown with the system isopropyl alcohol—heptane as example that one may predict phase equilibria data of systems formed by aliphatic alcohols and paraffins.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

# О КИНЕТИКЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

*Е. В. Ступоченко и А. И. Осипов*

В теории термической диссоциации возникают два основных вопроса: во-первых, каким условиям должны удовлетворять сталкивающиеся молекулы, чтобы произошла диссоциация, и, во-вторых, как часто эти условия реализуются в системе, в которой протекает реакция.

Так называемая элементарная теория столкновений [1] решает эти вопросы следующим образом: предполагается, что при столкновении диссоциируют с вероятностью $\alpha$ те молекулы, энергия которых (энергия внутренних степеней свободы плюс кинетическая энергия относительного движения вдоль линии центров) не меньше энергии диссоциации. Вероятность диссоциации $\alpha$ считается не зависящей от других характеристик начального состояния сталкивающихся молекул и определяется в дальнейшем из эксперимента. Второй вопрос, как часто встречаются условия, необходимые для диссоциации, элементарная теория столкновений решает, исходя из предположения, что процесс диссоциации не нарушает равновесного распределения молекул по энергетическим уровням.

Полученные таким путем результаты не противоречат экспериментальным данным, [2] однако, с теоретической точки зрения, решение задачи не является последовательным, поскольку имеется известный произвол в обоих основных пунктах теории. Фигурирующая в теории столкновений вероятность $\alpha$, по существу, должна быть вычислена как функция начального состояния сталкивающихся молекул. Эти вероятности, в свою очередь, должны определять распределение молекул по энергетическим уровням, как решение соответствующих газокинетических уравнений. При этом заранее нельзя сказать, при каких условиях и в какой мере это распределение является равновесным.

С целью выяснения роли различных столкновений, а также роли возмущений равновесной функции распределения молекул по энергетическим уровням в процессе диссоциации, в настоящей работе рассчитана скорость термической диссоциации двухатомных молекул, исходя из предположения, что диссоциация молекул происходит в результате перехода из дискретного колебательного состояния в непрерывное. Этот механизм диссоциации является в ряде случаев, по-видимому, основным, хотя и не единственным [4—5].

Для упрощения задачи примем, что диссоциирующий газ является относительно небольшой примесью в одноатомном газе. В этом случае можно пренебречь столкновениями между молекулами диссоциирующего газа и рассматривать только столкновения этих молекул с одноатомным газом.

Газокинетические уравнения такого процесса имеют вид:

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_{j \neq i} \alpha_{ji} N_j - \sum_{j \neq i} \alpha_{ij} N_i + \alpha_{di} N_d^2 - \alpha_{id} N_i \, (i = 0, 1, 2, \ldots i_{\text{макс}}),$$

$$\frac{1}{2}\frac{dN_d}{dt}=\sum\alpha_{id}N_i-\sum\alpha_{di}N_d^2, \qquad (1)$$

$$\alpha_{ij}=z_iP_{ij}, \quad \alpha_{di}=K_{di}, \quad \alpha_{id}=z_iK_{id},$$

е $N_i$ — число молекул, находящихся на $i$-м колебательном уровне в инице объема; $\frac{1}{2}N_d$ — число продиссоциировавших молекул в едини- объема; $z_i$ — число двойных столкновений, испытываемых одной моле- лой в $i$-м состоянии в секунду; $P_{ij}$ — вероятность перехода молекулы уровня $i$ на уровень $j$, отнесенная к одному столкновению; $K_{id}$ — ве- ятность перехода молекулы с уровня $i$ в непрерывный спектр, отнесен- я к одному столкновению; $K_{di}N_d^2$ — число рекомбинаций атомов в мо- кулы, находящиеся в $i$-м квантовом состоянии, в секунду в единице ъема.

Вероятности $P_{ij}$ и $K_{id}$ находятся из решения соответствующей кван- во-механической задачи. В настоящей работе мы исходим из общих ойств вероятностей $P_{ij}$ и $K_{id}$, найденных в работе [3], где рассматри- ется задача о столкновении тяжелой частицы с двухатомной молеку- й, между ядрами которой действуют силы, определяемые потенциалом орзе.

Результаты этой работы позволяют упростить вид уравнений (1). ействительно, как там было показано, при определенных предположе- иях вероятности перехода в непрерывный спектр отличны от нуля только а нескольких последних дискретных уровнях с довольно резким макси- умом вблизи границы непрерывного спектра. Поэтому из всех $K_{id}$ в равнениях (1) можно оставить лишь максимальное $K_{kd}$, положив осталь- ые равными нулю. Вероятности $P_{ij}$ на нижних дискретных уровнях рактически равны нулю, если $|i-j|>1$; на верхних уровнях наряду переходами на соседние уровни заметной вероятностью обладают также ереходы и на следующие уровни.

Для простоты, рассмотрим сначала случай $P_{i,i\pm l}=0,\ l>1$. Более об- щий случай $P_{i,i\pm l}\neq 0,\ l>1$ можно будет свести к предыдущему. При том условии система уравнений (1) принимает вид:

$$\frac{dN_0}{dt}=\alpha_{10}N_1-\alpha_{01}N_0;$$

$$\frac{dN_i}{dt}=\alpha_{i-1,i}N_{i-1}-\alpha_{i,i-1}N_i+\alpha_{i+1,i}N_{i+1}-\alpha_{i,i+1}N_i$$

$$(i=1,2,3,\ldots,k-1,\ k+1); \qquad (2)$$

$$\frac{dN_k}{dt}=\alpha_{k-1,k}N_{k-1}-\alpha_{k,k-1}N_k+\alpha_{k+1,k}N_{k+1}-\alpha_{k,k+1}N_k+\alpha_{dk}N_d^2-\alpha_{kd}N_k;$$

$$\frac{1}{2}\frac{dN_d}{dt}=\alpha_{kd}N_k-\alpha_{dk}N_d^2.$$

Уровень $k$ соответствует максимальному значению величины $K_{id}$.

В общем случае в решении этой системы можно проследить два про- цесса, идущих с разными временами релаксации: быстрый процесс уста- новления в первом приближении квазистационарного распределения моле- кул со временем релаксации $\tau\sim 1/(\alpha_{10}-\alpha_{01})$ [6] и медленный — эволюцию квазистационарного распределения к равновесному со временем релакса- ции $\tau_2\gg\tau_1$. Такая ситуация является типичной для многих задач статисти- ческой кинетики [7]. В связи с этим решение системы (2) в общем случае связано со значительными трудностями. Однако в данной задаче практи- чески интересным является «медленно» меняющееся квазистационарное ре- шение, эволюция которого и определяет процесс диссоциации. Нахожде-

ние этого решения значительно проще, так как оно определяется зна-нием скорости реакции в каждый данный момент времени. Исходя из э соображений, в качестве первого приближения возьмем решение след щей системы

$$-v = \alpha_{10}N_1 - \alpha_{01}N_0,$$
$$\alpha_{i-1,i}N_{i-1} - \alpha_{i,i-1}N_i + \alpha_{i+1,i}N_{i+1} - \alpha_{i,i+1}N_i = 0 \quad (i = 1, 2, 3, \ldots, k-1),$$
$$\alpha_{k-1,k}N_{k-1} - \alpha_{k,k-1}N_k + \alpha_{dk}N_d^2 - \alpha_{kd}N_k = 0,$$
$$v = \alpha_{kd}N_k - \alpha_{dk}N_d^2,$$

где

$$v = -\frac{dN_0}{dt} = \frac{1}{2}\frac{dN_d}{dt}.$$

Принимая для верхней границы скорости реакции величину поря $\alpha_{kd}N_0e^{-D/kT}$ $(E_k \approx D)$, из условия $\tau_2 \gg \tau_1$ получим следующее усло справедливости приближения (3)

$$\alpha_{10} \gg \alpha_{kd}\, e^{-D/kT}.$$

Решение системы (3) ищем в виде:

$$N_i = N_0e^{-(E-E_0)/kT}(1+\varphi_i) \equiv N_0e^{-\varepsilon_i}(1+\varphi_i), \quad \varepsilon_i = \frac{E_i - E_0}{kT},$$

где $\varphi_i$ — величина, характеризующая отклонение квазистационарного р пределения от равновесного распределения Больцмана, причем $\varphi_0 = 0$. П ставляя (5) в следующее выражение для скорости

$$v = \alpha_{i-1,i}N_{i-1} - \alpha_{i,i-1}N_i \quad (i = 1, 2, \ldots, k)$$

и учитывая, что согласно принципу детального равновесия

$$\frac{\alpha_{i,i-1}}{\alpha_{i-1,i}} = e^{-(\varepsilon_{i-1}-\varepsilon_i)},$$

получаем

$$\varphi_{i-1} - \varphi_i = \frac{v}{N_0}\frac{e^{\varepsilon_{i-1}}}{\alpha_{i-1,i}},$$

откуда

$$\varphi_l = -\frac{v}{N_0}\sum_{i=1}^{l}\frac{e^{\varepsilon_{i-1}}}{\alpha_{i-1,i}} \quad (0 < l \leqslant k).$$

Суммируя (5) по всем значениям $i$ и подставляя (9), получаем выра ние для $N_0$

$$N_0 = \frac{N + v\sum\limits_{i=1}^{i=k}\left[e^{-\varepsilon_i}\sum\limits_{j=1}^{j=i}\frac{e^{\varepsilon_{j-1}}}{\alpha_{j-1,j}}\right]}{\sum\limits_{i=0}^{k}e^{-\varepsilon_i}},$$

где $N = \sum\limits_{i=0}^{k} N_i$ — число молекул в единице объема.

Скорость диссоциации определяется величиной $N_k$. Из (5), (9) и (10) лучаем

$$N_k = N\frac{e^{-\varepsilon_k}}{\sum\limits_{i=0}^{k}e^{-\varepsilon_i}} + v\left[\frac{e^{-\varepsilon_k}\sum\limits_{i=1}^{k}\left(e^{-\varepsilon_i}\sum\limits_{j=1}^{j=i}\frac{e^{\varepsilon_{j-1}}}{\alpha_{j-1,j}}\right)}{\sum\limits_{i=0}^{k}e^{-\varepsilon_i}} - e^{-\varepsilon_k}\sum_{i=1}^{k}\frac{e^{\varepsilon_{i-1}}}{\alpha_{i-1,i}}\right].$$

итывая оценку скорости реакции по порядку величины [условие (4)], (9) и (10) получаем, что для нижних уровней $\varphi_i \ll 1$ и $N_0 = N/\sum_{i=0}^{k} e^{-\varepsilon_i}$, т. е. на нижних уровнях, в рассматриваемом квазистацио-рном процессе практически реализуется распределение Больцмана. С ı же приближением можно пренебречь первым членом в квадратной обке выражения (11) и принять

$$N_k = N \frac{e^{-\varepsilon_k}}{\sum_{i=0}^{k} e^{-\varepsilon_i}} - ve^{-\varepsilon_k} \sum_{i=1}^{k} \frac{e^{\varepsilon_{i-1}}}{\alpha_{i-1,i}}. \tag{12}$$

дставляя (12) в (3), получаем следующее дифференциальное уравне-е для концентрации диссоциировавших молекул $^1/_2 N_d$ как функции рмени

$$\frac{1}{2} \frac{dN_d}{dt} \left(1 + \alpha_{kd} e^{-\varepsilon_k} \sum_{i=1}^{k} \frac{e^{\varepsilon_{i-1}}}{\alpha_{i-1,i}}\right) = \alpha_{kd}' N \frac{e^{-\varepsilon_k}}{\sum_{i=0}^{k} e^{-\varepsilon_i}} - \alpha_{dk} N_d^2. \tag{13}$$

о решением является

$$N_d = A\,[B \operatorname{th} C(t+\tau) - 1], \tag{14}$$

е

$$A = \frac{1}{4} \frac{\alpha_{kd}}{\alpha_{dk}} \frac{e^{-\varepsilon_k}}{\sum_{i=0}^{k} e^{-\varepsilon_i}}; \quad B = \sqrt{1 + \frac{n}{A}},$$

$$C = \frac{4\alpha_{dk} AB}{1 + \alpha_{kd} e^{-\varepsilon_k} \sum_{i=1}^{k} \frac{e^{\varepsilon_{i-1}}}{\alpha_{i-1,i}}}; \quad n = N(t) + \frac{1}{2} N_d(t). \tag{15}$$

определяется из начальных условий: $N_d = 0$ при $t = 0$. Из (14) сле-ует, что при $t \to \infty$, $N_d$ асимптотически стремится к равновесному зна-нию $N_d^0$

$$N_d^0 = A(B - 1). \tag{16}$$

пределяя $N_d^0$ независимым образом из закона действующих масс, из равнения (16) можно определить оставшуюся до сих пор неизвестной еличину $\alpha_{dk}$. Величину $\alpha_{dk}$ можно определить и непосредственно из равнения (13), приравняв левую часть последнего нулю.

Скорость диссоциации равна

$$K_{\text{дисс}} = \frac{1}{2} \frac{dN_d}{dt} = \frac{ABC}{\operatorname{ch}^2 C(t+\tau)}. \tag{17}$$

начальный момент времени, когда $t \ll \tau$,

$$K_{\text{дисс}} = \frac{Cn}{2A} = n \frac{\alpha_{kd}\, e^{-\varepsilon_k}}{\sum_{i=0}^{k} e^{-\varepsilon_i} \left[1 + \alpha_{kd}\, e^{-\varepsilon_k} \sum_{i=1}^{k} \frac{e^{\varepsilon_{i-1}}}{\alpha_{i-1,i}}\right]} \tag{18}$$

м. работу [8]).

В противоположном предельном случае больших $t$, $t \gg \tau$

$$K_{\text{дисс}} = 4ABC\, e^{-2Ct}. \tag{19}$$

Полученные результаты справедливы, как мы указывали, лишь при усл вии, что разрешенными являются только переходы на соседние уровн Однако и в общем случае выражения (14) — (19) сохраняют силу, есл заменить $P_{i-1,i}$ некоторыми $P_{i\,\text{эфф}}$.

Система уравнений (3) в случае произвольных $P_{ij}$ принимает вид:

$$-v=\sum_{i>0}\alpha_{i0}N_i-\sum_{i>0}\alpha_{0i}N_0,$$

$$\sum_{j\neq 0}\alpha_{ji}N_j-\sum_{j\neq i}\alpha_{ij}N_i=0\quad(i=1,2,3,\ldots,k-1), \qquad (20$$

$$\sum_{j<k}\alpha_{jk}N_j-\sum_{j<k}\alpha_{kj}N_k+\alpha_{dk}N_d^2-\alpha_{kd}N_k=0,$$

$$v=\alpha_{kd}N_k-\alpha_{dk}N_d^2.$$

Непосредственным следствием этой системы является равенство:

$$\sum_{\substack{j<i\\ m\geqslant i}}\alpha_{jm}N_j-\sum_{\substack{m\geqslant i\\ j<i}}\alpha_{mj}N_m=v. \qquad (21$$

Решение системы (20) ищем, как и раньше, в виде:

$$N_i=N_0e^{-\varepsilon_i}(1+\varphi_i)\quad(i=0,1,2,\ldots,k),\ \varphi_0=0.$$

Подставляя в (21), получаем

$$\sum_{\substack{j<i\\ m\geqslant i}}\alpha_{jm}e^{-\varepsilon_j}\varphi_j-\sum_{\substack{j<i\\ m\geqslant i}}\alpha_{mj}e^{-\varepsilon_m}\varphi_m=\frac{v}{N_0} \qquad (22$$

или

$$\sum_{j<i}\varphi_j\left(\sum_{m\geqslant i}\alpha_{jm}e^{-\varepsilon_j}\right)-\sum_{m\geqslant i}\varphi_m\left(\sum_{j<i}\alpha_{mj}e^{-\varepsilon_m}\right)=\frac{v}{N_0} \qquad (23$$

$$(i=0,\ 1,\ 2,\ldots,\ k-1)$$

Решая эту систему алгебраических уравнений по общему правилу, мож но найти $\varphi_l$, $l=0,\ 1,\ 2,\ldots k$. Полученные $\varphi_l$ можно преобразовать к ви ду (9), заменив $\alpha_{i-1,i}$ некоторыми $\alpha_{i\text{эфф}}$, причем легко видеть, что $\alpha_{i\text{эфф}}\geqslant$ $\geqslant\alpha_{i-1,i}$.

Таким образом, выражения (14) и (19) сохраняют силу и для любы переходов при условии, что $\alpha_{i-1,i}$ заменено некоторым $\alpha_{i\text{эфф}}$.

Исследуем выражение (18) для скорости диссоциации.

При достаточно низких температурах правая часть (9) при $l=k$ п порядку величины равна

$$\alpha_{kd}e^{-\varepsilon_k}\sum_{i=1}^{k}\frac{e^{\varepsilon_{i-1}}}{\alpha_{i-1,i}}=\frac{\alpha_{kd}}{\alpha_{k-1,k}}e^{-(\varepsilon_k-\varepsilon_{k-1})}\ll 1.$$

Следовательно, процесс диссоциации при низких температурах не нару шает больцмановского распределения молекул также и на верхних уров нях. Скорость диссоциации в этих условиях равна

$$K_{\text{дисс}}=\alpha_{kd}n\frac{e^{-\varepsilon_k}}{\sum\limits_{i=0}^{k}e^{-\varepsilon_i}}=\alpha_{kd}ne^{-D^*/kT},\ \ \varepsilon_k=\frac{D-E_0}{kT}\equiv\frac{D^*}{kT}\,[3]. \qquad (24$$

Это выражение совпадает с выражением даваемым упрощенной теорией столкновений [1] без учета внутренних степеней свободы сталкивающих ся молекул.

При температурах порядка $T \sim \hbar\omega_{01}/kd$, где $d = 2D/\hbar\omega_{01}$

$$\alpha_{kd} e^{-\varepsilon_k} \sum_{i=1}^{k} \frac{e^{\varepsilon_{i-1}}}{\alpha_{i-1,i}} \sim 1.$$

...едовательно, в большинстве практически интересных случаев процесс ...ссоциации существенно нарушает больцмановское распределение моле...л на верхних уровнях и тем больше, чем выше температура.

При достаточно высоких температурах

$$\alpha_{kd} e^{-\varepsilon_k} \sum_{i=1}^{k} \frac{e^{\varepsilon_{i-1}}}{\alpha_{i-1,i}} \gg 1, \tag{25}$$

...следовательно,

$$K_{\text{дисс}} = \frac{n}{\sum\limits_{i=0}^{k} e^{-\varepsilon_i} \sum\limits_{i=1}^{k} \frac{e^{\varepsilon_{i-1}}}{\alpha_{i-1,i}}}. \tag{26}$$

...авую часть (26) можно преобразовать следующим образом. С доста...ным приближением для выражения $\sum\limits_{i=0}^{k} e^{-\varepsilon_i}$ можно воспользоваться из...стной формулой для осциллятора [9]

$$\sum_{i=0}^{k} e^{-\varepsilon_i} = \frac{e^{\theta/2}}{2\,\mathrm{sh}\,\frac{\theta}{2}}, \tag{27}$$

г...

$$\theta = \frac{\hbar\omega_{01}}{kT},$$

...и $\theta \gg 1$, $1 - \frac{e^{\theta/2}}{2\,\mathrm{sh}\,\frac{\theta}{2}} \ll 1$.

...другой стороны, выражение $\sum\limits_{i=1}^{k} \frac{e^{\varepsilon_{i-1}}}{\alpha_{i-1,i}}$ можно также упростить. Основ...й вклад в сумму вносят члены с $i \sim k$, а в этой области $\alpha_{i-1,i}$ прак...чески не зависят от $i$, поэтому с достаточным приближением можно ...писать

$$\sum_{i=1}^{k} \frac{e^{\varepsilon_{i-1}}}{\alpha_{i-1,i}} \approx \frac{1}{(\alpha_{i-1,i})_{\text{ср}}} \sum_{i=1}^{k} e^{\varepsilon_{i-1}}.$$

...меняя суммирование интегрированием и учитывая, что $\varepsilon_i$ — собствен...е значения энергии для потенциала Морзе [3], получаем

$$\sum_{i=1}^{k} e^{\varepsilon_{i-1}} = e^{D/kT} d \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sqrt{\frac{kT}{D}} \left\{1 - \Phi\left(\frac{d-k+{}^1/_2}{d} \sqrt{\frac{D}{kT}}\right)\right\}. \tag{28}$$

...дставляя (27) и (28) в (26), находим выражение для скорости диссо...ации

$$\text{...}_{\text{дисс}} = n \frac{2}{d\sqrt{\pi}} \frac{2\,\mathrm{sh}\,\frac{\theta}{2}}{e^{\theta/2}} (\alpha_{i-1,i})_{\text{ср}} \sqrt{\frac{D}{kT}} \left\{1 - \Phi\left(\frac{d-k+{}^1/_2}{d} \sqrt{\frac{D}{kT}}\right)\right\}^{-1} e^{-D/kT}. \tag{29}$$

Полученное выражение справедливо при выполнении условия (25), т
в достаточно широком интервале температур. При $\frac{d-k+{}^1/_2}{d}\sqrt{\frac{D}{kT}} \gg$
что соответствует диапазону температур ниже характеристических, вы
жение (29) принимает вид

$$K_{\text{дисс}} = n\frac{2}{d^2}(d-k+{}^1/_2)(\alpha_{i-1,i})_{\text{ср}}\left(\frac{D}{kT}\right)e^{-D/kT}.$$

При $\frac{d-k+{}^1/_2}{d}\sqrt{\frac{D}{kT}} \ll 1$, т. е. в диапазоне температур выше характе
стических

$$K_{\text{дисс}} = n\frac{2(\alpha_{i-1,i})_{\text{ср}}}{d\sqrt{\pi}}\left(\frac{D}{kT}\right)^{1,5}e^{-D/kT}.$$

При выполнении условия $\sqrt{\frac{8d}{\pi\theta}\left(\frac{M}{\mu}\right)^3} < 1$, где $\mu$ — эффективная ма
молекулы; $M$ — эффективная масса частицы, можно воспользоваться в
ражениями для $\alpha_{i-1,i}$, найденными в работе [3]

$$\alpha_{i-1,i} = Z_0\left(\frac{\mu\theta}{32\pi Md}\right)^{1/2}\frac{\sigma_{\text{возб}}}{\sigma_{\text{норм}}}, \text{ где } Z_0 = \sigma_{\text{норм}}\left(\frac{128\,kT}{\pi M}\right)^{1/2},$$

$\sigma_{\text{возб}}$, $\sigma_{\text{норм}}$ — газокинетические сечения возбужденной и нормальн
молекулы.

Подставляя (32) в (29), получаем скорость диссоциации в последн
случае

$$K_{\text{дисс}} = Z_0\left(\frac{\mu}{8M\pi^2d^3}\theta\right)^{1/2}\frac{\sigma_{\text{возб}}}{\sigma_{\text{норм}}}\,\frac{2\,\text{sh}\frac{\theta}{2}}{e^{\theta/2}}\sqrt{\frac{D}{kT}}\,\frac{ne^{-D/kT}}{1-\Phi\left(\frac{d-k+{}^1/_2}{d}\sqrt{\frac{D}{kT}}\right)}.$$

Выражения (30) и (31) очень напоминают результаты, полученные в э
ментарной теории столкновений.

Действительно, записав формулу (30) следующим образом:

$$K_{\text{дисс}} = \alpha Z_0\left(\frac{D}{kT}\right)e^{-D/kT}\,n,$$

где

$$\alpha = \frac{2}{d^2}(d-k+{}^1/_2)(\alpha_{i-1,i})_{\text{ср}},$$

мы приведем ее к виду, известному в элементарной теории столкновен
[1], учитывающей одну колебательную степень свободы, возбужденну
классически. Несмотря на внешнее сходство этих формул, физические
ханизмы, лежащие в их основе, различны.

В частности, можно указать, что множитель $D/kT$ в формуле (30)
является не благодаря учету дополнительных степеней свободы, как
имеет место в элементарной теории столкновений, а в результате откл
нения распределения молекул по колебательным уровням от распреде
ния Больцмана. Кроме того, и общая температурная зависимость предэ
поненциального фактора, как видно из (33), оказывается другой, поско
ку вероятность $\alpha$ в отличие от элементарной теории столкновений явля
ся функцией температуры.

Полученные результаты, сформулированные в уравнениях (17), (24)
(29), позволяют сделать вывод об определяющей роли в рассматриваем

ханизме термической диссоциации переходов с высоковозбужденных лебательных уровней в непрерывный спектр. При достаточно большой рости диссоциации на верхних уровнях возникают существенные клонения распределения от равновесного. Эти отклонения оказывают влияние на скорость реакции и на характер ее зависимости от температуры.

О количественном сопоставлении этих результатов с эксперименталь-ми данными, по-видимому, говорить преждевременно, поскольку известные в настоящее время формы потенциала взаимодействия атомов в ухатомных молекулах могут претендовать на точность лишь в своей жней части, где спектроскопические данные позволяют получить ход ивой взаимодействия. Это относится, в частности, и к потенциалу Морзе.

С другой стороны, для более полной количественной теории необхо-мо дополнительное исследование влияния вращательных и электрон-х уровней у диссоциирующих молекул. Особый интерес здесь представляют высоковозбужденные состояния, при которых оказывается не-зможным разделение энергии на независимые колебательную и вра-тельную части.

Изучение колебательной диссоциации молекул, проведенное в настоя-й работе и в [3], позволяет сделать следующие выводы.

## Выводы

1. Процесс термической диссоциации происходит в результате перехо-молекул с высоких возбужденных колебательных уровней в непрерыв-й спектр.

2. Число молекул на верхних колебательных уровнях в процессе ссоциации отличается от своего равновесного значения. Отклонение равновесного значения растет с температурой. В практически встре-ющихся условиях нарушение равновесного распределения по коле-тельным уровням оказывает существенное влияние на процесс диссо-ации.

3. Из решения газокинетических уравнений получены аналитические ражения для скорости диссоциации и для неравновесного распределе-я молекул по колебательным уровням.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
23.XII.1957

## ЛИТЕРАТУРА

Р. Фаулер Э. Гуггенгейм, Статистическая термодинамика, ИИЛ, 1949.
G. Gareri, Nuovo Cimento, 6, 94, 1949: 7, 155, 1950.
А. И. Осипов, Вестн. МГУ, № 4, 1958.
В. И. Кондратьев, Элементарные химические процессы, Химтеоретиздат, 1936.
Л. Кассель, Кинетика гомогенных газовых реакций, Химтеоретиздат, 1937.
L. Landau, E. Teller, Phys. Z. d. Sowjetunion, 10, 34, 1936.
Е. В. Ступоченко и А. И. Осипов, Ж. физ. химии, 32, 1673, 1958.
Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, ГТТИ, 1946.
П. Эпштейн, Курс термодинамики, ГТТИ, 1948.

## THERMAL DISSOCIATION KINETICS OF DIATOMIC MOLECULES

***E. V. Stupochenko*** **and** ***A. I. Osipov*** *(Moscow)*

### Summary

In the work the thermal dissociation of diatomic gases has been treated as a process excitation of vibrational levels during collision, with subsequent transition to the ntinuous spectrum.

The problem of the dissociation kinetics is put in the form of a system of equations gas kinetics, containing quantum mechanical expressions for the probability of the ansition. By solving this system a generalized expression is obtained for the rate of issociation, which is then examined in the light of various particular assumptions.

In the study the predominant part in the thermal dissociation mechanism has been scertained, played by the transition from the highly excited vibrational levels to the ontinuous spectrum. It has been shown that under practical conditions the reaction leads violation of the Boltsman distribution at the upper vibrational levels, which affects he reaction rate and the nature of its temperature dependence.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

# АДСОРБЦИЯ И ХЕМОСОРБЦИЯ МЕТАНОЛА СИЛИКАГЕЛЯМИ С РАЗНОЙ СТЕПЕНЬЮ ГИДРАТАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ

*Л. Д. Белякова и А. В. Киселев*

Адсорбция паров метанола на силикагеле, так же как адсорбция ров воды, связана с рядом интересных особенностей, определяемых мическим строением его поверхности. Адсорбция метанола сильно зави от степени гидратации поверхности силикагеля [1—4]; метанол в зна тельной степени связывается поверхностью необратимо [5—8]. В перв работах нашей лаборатории, в которых была замечена хемосорбция танола силикагелями [5, 6], предполагалось, что она осуществляет по схеме:

$$-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-OH + CH_3OH \rightleftarrows -\overset{|}{\underset{|}{Si}}-OCH_3 + H_2O.$$

Эта схема нашла подтверждение в работе [7], в которой было обнаруже появление воды в десорбированном с поверхности алюмосиликаге спирте. Далее в [8] было найдено, что адсорбция паров метанола на п верхности горного хрусталя, лишенной групп ОН, также сопровожд ется хемосорбцией. Это было объяснено реакцией по схеме:

$$\text{Si}(-O-)\text{Si}(-O-\text{Si}-O-) + CH_3OH \rightleftarrows \text{Si}(OCH_3)(-O-\text{Si}-O-)\text{Si}(HO)$$

Условия прохождения реакций (I) и (II) и роль поверхностных гру ОН при адсорбции метанола остаются, однако, еще не ясными. Так, в 10] сделано предположение о существовании «вторых» активных д адсорбции воды и метанола центров (кроме поверхностных групп ОН причем активность этих «вторых» центров принимается большей активн сти групп ОН. В большинстве этих работ концентрация гидроксилов поверхности кремнеземов $\alpha_{OH}$ не определялась, и возникающее поверхн стное соединение детально не анализировалось. В настоящей работе изучали изменение адсорбционных и хемосорбционных свойств крупн пористого силикагеля по отношению к парам метанола, происходящ в результате резкого изменения $\alpha_{OH}$ при лишь незначительном и контр лируемом изменении структуры пор.

## Экспериментальная часть

Опыты проводились на установке, схема которой приведена на рис. 1. Она пр ставляет комбинацию трех самостоятельных измерительных установок: *а* — объем установки, позволяющей измерять адсорбцию газов и некоторых паров (воды, спир и т. п.); *б* — установки с капиллярными микробюретками, позволяющей измер адсорбцию органических веществ; измерение адсорбции в этом случае производил по изменению уровня жидкости в вакуумных микробюретках *11, 11′, 11″* (капил рах) [11—13] и *в* — весовой установки для определения количества адсорбирує (или десорбируемой) воды, которое измерялось, как в [14], по изменению веса п

…рата магния при помощи пружинных кварцевых весов *15*. Исследуемый образец …мещался в кварцевую ампулу *1**, температура в которой может быть установлена … —195° до 1200° С. Система из четырех затворов позволяла соединять ампулы *1* и *2* … любой из измерительных установок. При измерении адсорбции паров азота под ам…лу с адсорбентом подводился сосуд Дьюара с жидким азотом, во время измерения …сорбции других паров адсорбенты термостатировались при 20±0,03° С при помощи …рмостата Вобзера. Кварцевая гильза имеет двойные стенки, пространство между …ми откачивается.

Для улавливания паров, удаляемых из адсорбента при откачке (например, паров …ды из силикагеля), служила ловушка *16*, охлаждаемая жидким азотом. Количество …ществ, сконденсированных в ловушке, может быть затем измерено объемным методом,

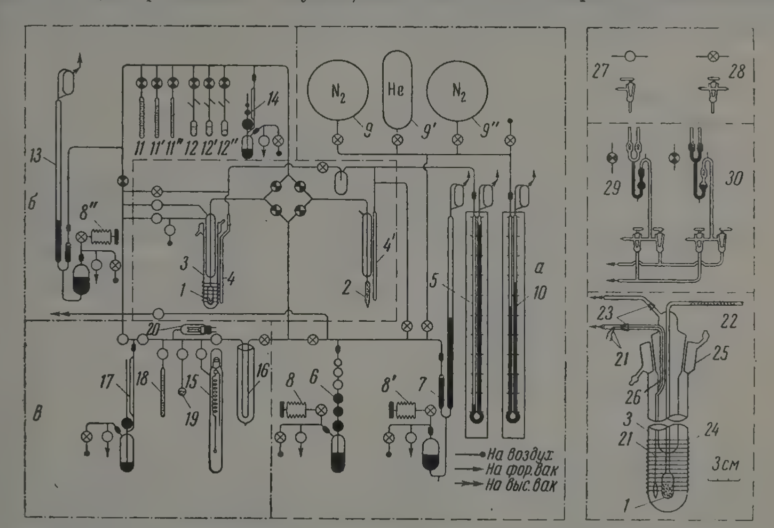



Рис. 1. Схема установки для высоковакуумной дегидратации поверхности адсорбентов: *а* — объемная установка; *б* — капиллярная установка; *в* — весовая установка. *1* — кварцевая ампула; *2* — ампула из молибденового стекла; *3* — рубашка кварцевой гильзы (справа внизу устройство гильзы показано более подробно); *4*, *4'* — азотные термометры с манометром *5*; *6* — газовая бюретка; *7* — манометр объемной установки; *8*, *8'*, *8''* — сильфоны для установки уровня ртути в бюретке *6* и манометрах *7* и *13*; *9*, *9'*, *9''* — баллоны для газов с манометром *10*; *11*, *11'*, *11''* — капиллярные микробюретки разного диаметра; *12*, *12'*, *12''* — ампулы с запасом органических жидкостей; *13* — манометр капиллярной установки; *14*, *17* — манометры Мак-Леода; *15* — кварцевые весы с перхлоратом магния; *16* — ловушка для паров; *18* — микробюретка весовой установки; *19* — ампула с запасом воды; *20* — лампа вакуумметра ЛТ-1; *21* — термопара для измерения температуры; *22* — переход от кварца к молибденовому стеклу; *23* — шлиф кварц — молибденовое стекло; *24* — платиновая обмотка для нагревания выше 900°; *25* — водяной холодильник для охлаждения шлифа; *26* — трубка для откачки рубашки; *27* — угловой кран и его обозначение на схеме; *28* — поджимной кран и его обозначение; *29* — ртутный затвор в открытом положении; *30* — то же в закрытом

а количество воды также по привесу перхлората магния. Установка помещена в воздушный термостат, температура в котором поддерживалась 30±0,05° С. Откачка производилась трехступенчатым ртутным насосом Лэнгмюра до $1 \cdot 10^{-6}$ *мм* рт. ст.

В данной работе, как и в [12, 15—18], применялся крупнопористый очищенный силикагель КСК-2. Навеска силикагеля в ампуле *1* была откачана при 200° в течение приблизительно 100 час. Параллельно откачивалась маленькая ампула с силикагелем (на рис. 1 она не показана), которая после откачки при 200° С отпаивалась и использовалась для определения точной навески силикагеля в ампуле *1* (путем учета потери при откачке), а также для определения «структурной воды» сили-

---

* Для одновременного использования двух измерительных установок, кроме кварцевой ампулы, имелась еще ампула *2*, которая использовалась для обработки образцов ниже 500°.

кагеля прокаливанием его в муфельной печи до 1200° С. Силикагель в ампуле *1* по откачки при 200° С откачивался последовательно при 400, 500, 650, 750, 850, 95 1020° С. По привесу перхлората магния было определено количество воды, выдел шейся из силикагеля при переходе от одной температуры откачки к другой. По прокаливания при каждой из указанных температур последовательно изучались и термы адсорбции паров азота, бензола и гексана*.

По адсорбции пара азота определялась величина удельной поверх сти образца $s$. Из этих данных и данных по содержанию «структурной в ды» силикагеля были рассчитаны величины $\alpha_{OH}$, приведенные на рис. 2 * Из рисунка видно, что $\alpha_{OH}$ в интервале 200—800° С падает практичес линейно ***. На рис. 2 приведены также изменения удельной поверхн

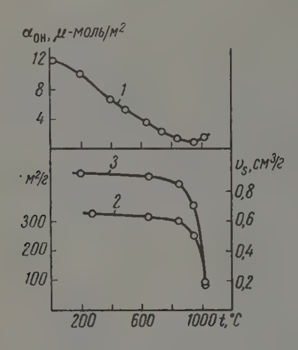



Рис. 2. Изменение: *1* — поверхностной концентрации гидроксильных групп $\alpha_{OH}$; *2* — удельной поверхности $s$ и *3* — общего объема пор $v_s$ в зависимости от температуры прокаливания силикагеля КСК-2 в вакууме

сти $s$ (по азоту) и общего объема пор $v_s$ (по бензолу) силикагеля КСК- по мере прокаливания. Нагревание до 950° С уменьшает $s$ и $v_s$ всего н 20%. Кривые распределения объема пор по эффективным диаметрам [18 показывают, что размеры пор при этом не изменяются ($d \approx 100$ Å). Даль нейшее нагревание силикагеля до 1020° С ведет уже к существенном сокращению $s$ и $v_s$ (приблизительно на 75%), и $d$ уменьшается при это до 55—70 Å. Адсорбция паров метанола была изучена на образцах, про каленных при 200, 400, 500, 650 и 1020° С ****.

## Обсуждение результатов

На рис. 3 приведены изотермы адсорбции паров метанола на силика геле КСК-2, прокаленном при 200, 650 и 1020° С. Из рисунка видно, что адсорбция паров метанола на гидратированной поверхности силикагеля (образец КСК-2, 200°) сильно отличается от адсорбции паров на частичнс и практически полностью дегидратированной поверхности (образцы КСК-2, 650° и КСК-2, 1020°). В то время как десорбционная ветвь изотермы адсорбции паров метанола на образце КСК-2, 200° совпадает с адсорбционной ветвью почти вплоть до самых малых относительных давлений $p/p_s$, и на поверхности остается лишь небольшое количество хемосорбированного метанола, десорбционные ветви изотерм адсорбции паров метанола на образцах КСК-2, 650° и КСК-2, 1020° не совпадают с

* Полученные в данной серии работ результаты изучения адсорбции углеводородов опубликованы нами в [18].

** Опыты по дейтерообмену [19] показали надежность определения содержания поверхностных гидроксилов из потери при прокаливании.

*** Некоторое повышение этой кривой при переходе к 1020° связано, вероятно, с дополнительным выделением при этой температуре небольшого количества воды из внутренних частей глобул, образующих скелет силикагеля, так как при этой температуре происходит заметное спекание силикагеля.

**** Поскольку после снятия изотермы адсорбции паров метанола происходит отравление поверхности силикагеля в результате ее метоксилирования, в этих опытах каждый раз использовалась новая исходная порция адсорбента.

орбционными ветвями в широкой области $p/p_s$, и на поверхности оста-я намного большее количество необратимо связанного метанола *.

Обозначим через $\alpha_{OCH_3}$ количество необратимо хемосорбированного ме-нола после проведения длительного адсорбционно-десорбционного цик-измерений. Эти величины сопоставлены с величинами $\alpha_{OH}$ в табл. 1, приведены также некоторые литературные данные. Из таблицы видно, , в отличие от быстрой физической адсорбции, необратимая хемосорб-я метанола, как и в случае воды [20, 16], с уменьшением $\alpha_{OH}$ растет.

При адсорбции паров метанола равновесное давление устанавливается нь медленно. На рис. 4 приведены кинетические кривые, полученные

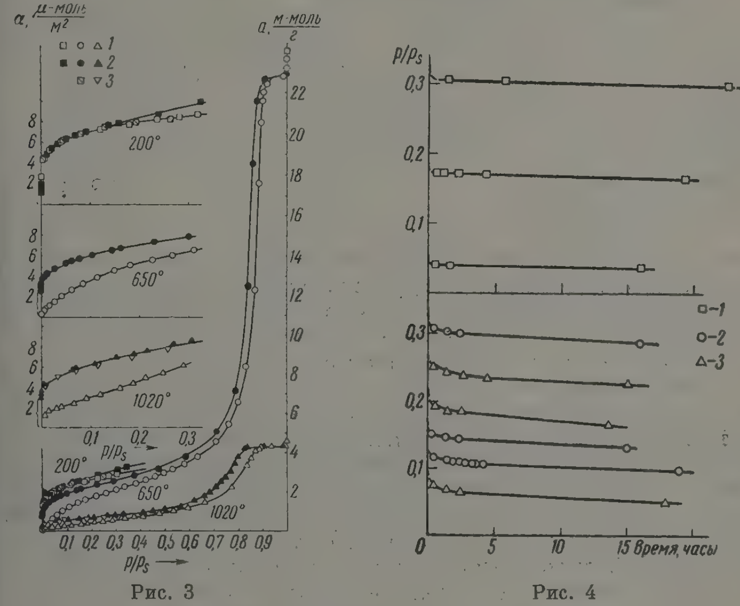



Рис. 3. Изотермы адсорбции паров метанола на поверхности силикагеля КСК-2 после прокаливания. Здесь и далее черные точки — десорбция. Температуры прокаливания образцов указаны у кривых: *1* — первая адсорбция; *2* — десорбция и *3* — вторая адсорбция. Слева приведены начальные участки изотерм в расчете на единицу поверхности

Рис. 4. Зависимость относительного давления газа над адсорбентом от времени для образцов: *1* — КСК-2, 200°; *2* — КСК-2, 650° и *3* — КСК-2, 1020°

мерением во времени давления пара над адсорбентом после впуска рции метанола из капилляра. Из рисунка видно, что первичная адсорб-я метанола на образце КСК-2, 200° протекала быстро (равновесие танавливалось практически менее чем за 20—30 мин.), в то время как образце КСК-2, 650° и КСК-2, 1020° давление медленно уменьшалось же после весьма длительного выдерживания. Эти кинетические кривые кже показывают, что хемосорбция метанола гидратированной поверх-стью силикагеля сильно отличается от хемосорбции метанола дегидра-рованной поверхностью.

---

* Это количество определялось после длительного вымораживания паров с си-кагеля в капилляр жидким азотом, причем адсорбент находился при 20° С. Вымо-живание проводилось до тех пор, пока в течение последних 12 час. образец не пе-ставал отдавать пары в измеримых количествах. Для КСК-2,200° вымораживание илось 100—110 час., для КСК-2, 650° 90—100 час., а для КСК-2, 1020° 40—50 час.

На основании того, что количество необратимо связанного метан по мере дегидратации поверхности растет, что гидратированный сили гель хемосорбирует лишь небольшое количество метанола, а также основании кинетических измерений можно предположить, что в реак образования поверхностного эфира на гидратированной поверхности, т

Таблица 1

**Сопоставление средней концентрации групп ОН на поверхности кремнезема с количеством необратимо хемосорбированного метанола**

| Образцы | Температура откачки, °С | $\alpha_{OH}$ $\mu$ *моль/м²* | $\alpha_{OCH_3}$ $\mu$ *моль/м²* | $\alpha_{OH}+2\alpha_{OCH_3}$ |
|---|---|---|---|---|
| КСК-2 | 200 | 10,1 | 1,0 | 12,1 |
| К [6] | 300 | 6,2 | 1,1 | 8,4 |
| А [5] | 450 | 5,3 | 1,2 | 7,7 |
| КСК-2 | 650 | 3,6 | 2,6 | 8,8 |
| КСК-2 | 1020 | 0,9 | 2,9 | 6,7 |
| Горный хрусталь [8] | 800 | 1,1 | 3,4 | 7,9 |

по схеме (I), участвует лишь незначительная часть поверхностных гр ОН. Хемосорбция метанола дегидратированной поверхностью силика ля происходит преимущественно в соответствии со схемой (II).

Наблюденная ранее необратимая адсорбция метанола [5—7] об няется, в основном, также протеканием реакции по схеме (II), так как всех случаях авторы имели дело с уже частично дегидратированны поверхностями адсорбентов (откачка при 300—500° С). Штобер [8] с тает, что необратимая адсорбция метанола обязана прохождению ре ции по схеме (II) (в случае, если поверхность дегидратирована), реак по схеме (I) [для поверхности, гидратированной путем хемосорбции в или после прохождения реакции (II)] и адсорбции за счет образова кратных водородных связей. Так, он нашел, что горный хрусталь, от чанный при 25°, необратимо удерживает метанол в количестве ок 3,8 *μмолей/м²*. Однако Штобером не указана длительность десорбц при 25°. Возможно, что при д тельном вымораживании количес необратимо удерживаемого при э температуре метанола и в этом с чае уменьшалось бы.

Таблица 2

**Результаты термического разложения продукта необратимой адсорбции метанола**

| Интервал температуры, °С | Количество конденсирующейся фракции (в расчете на метанол), *μмоль/м²* | Количество газов, *μмоль/м²* |
|---|---|---|
| 20—150 | 0,18 | 0,00 |
| 150—200 | 0,00 | 0,00 |
| 200—250 | 0,48 | 0,00 |
| 250—400 | 0,24 | 0,76 |
| 400—500 | 0,00 | 1,06 |
| 500—600 | 0,00 | 0,13 |

Чтобы установить, наскол прочно хемосорбированный мета связан с поверхностью, были про дены опыты по термическому раз жению поверхностного соединени метанолом, результаты которых, носящиеся к образцу КСК-2, 65 приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что при наг вании приблизительно до 200° уда ется всего около 7% необратимо сорбированного вещества. Нагре ние до 250° С приводит к удалению уже значительного количества хе сорбированного вещества — в виде метанола и, возможно, небольш количества воды за счет параллельно идущей дегидратации поверхнос Возможно, что при этом идет реакция, обратная реакции (II). Дальней нагревание приводит к выделению газов за счет разложения поверх стных групп — $OCH_3$, силикагель при этом обугливается.

Из последнего столбца табл. 1 видно, что для кремнеземов с частич... и полностью дегидратированной поверхностью сумма $\alpha_{OH} + 2\alpha_{OCH_3}$ * ...ставляет около 6,5 — 8,5 $\mu$ *моль/м*², это на 1/3 меньше $\alpha_{OH}$, отвечающей ...лной гидратации поверхности этого силикагеля (11,5 $\mu$ *моль/м*²). Мож... было предположить, что это связано с неполным прохождением ре...ции метоксилирования по схеме (II) во время адсорбционно-десорбци...нных измерений при 20° С. Поэтому образец КСК-2,1020° после длитель...го выдерживания в насыщенных парах метанола при 20° С нагревал... далее до 80 и 200° С при давлении пара метанола около 120 *мм* рт. ст.

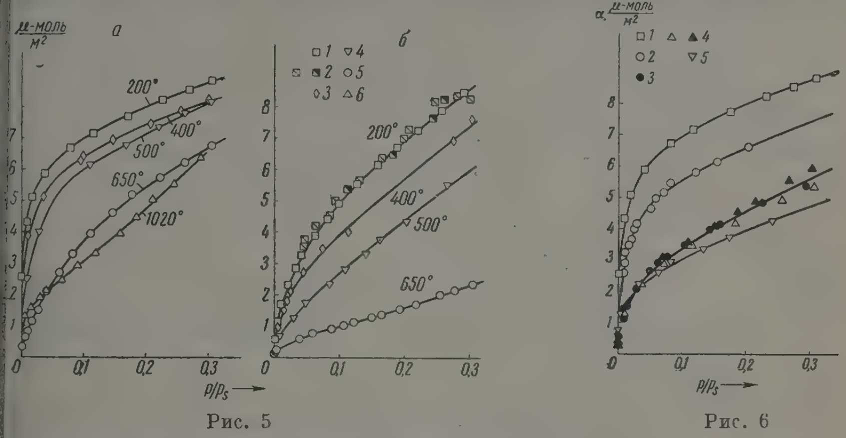



Рис. 5 Рис. 6

...ис. 5. Изотермы первичной адсорбции паров метанола *а* и воды *б* на силикагеле ...СК-2, прокаленном при: *1*, *2* — 200°; *3* — 400°; *4* — 500°; *5* — 650°; *6* — 1020°. ...анные по адсорбции паров воды на образце КСК-2, 200°: *1* — получены объемным ...етодом; *2* — данные по адсорбции паров воды на образце КСК-2, 200° и *3* — КСК-2, 400° взяты из [16]

...ис. 6. Изотермы адсорбции паров метанола на силикагелях КСК, содержащих раз...ичное количество групп $OCH_3$ (в $\mu$ *молях/м*²): *1* — 0; *2* — 1,5; *3* — 2,6; *4* — 2,9 и *5* — 3,6

...осле этого уже описанным способом определялась величина $\alpha_{OCH_3}$. Ес...и после проведения адсорбционно-десорбционного цикла при 20° С $\alpha_{OCH_3}$ = =2,9 $\mu$ *моль/м*², то после нагревания при 80° в течение 20 час. $\alpha_{OCH_3}$ = = 3,2 $\mu$*моль/м*², а при 200° в течение 12 час. $\alpha_{OCH_3}$ = 3,4 $\mu$*моль/м*²**. Таким ...бразом, нагревание приводит лишь к незначительному увеличению коли...ества необратимо адсорбированного спирта. В работе [21] нагревание алю...могеля и алюмосиликагеля от 20 до 80° С в парах метанола также не при...ело к заметному увеличению необратимой адсорбции метанола.

Поверхность образца силикагеля КСК-2, откачанного при 900°, после ...ыдерживания в воде в течение двух месяцев регидратировалась до ...,2 $\mu$ *моль* групп OH на *м*². Таким образом, дегидратированная поверхность ...ремнеземов способна реагировать с метанолом при 20°С приблизительно ... такой же мере как и с водой. В [22] также найдено, что силикагель ...емосорбирует воду и метанол приблизительно в одинаковых количествах. ...ти данные показывают, что процессы хемосорбции метанола и воды де...идратированной поверхностью кремнезема протекают аналогично и при...одят в этом случае к образованию приблизительно по одной группе OH ...ли $OCH_3$ на каждый поверхностный атом кремния ($\alpha_{Si} \approx 7,7 \mu$ *моль/м*² [23]).

* В соответствии с (II) хемосорбция молекулы $CH_3OH$ приводит к образованию ...рупп $SiOCH_3$ и $SiOH$ в эквивалентных количествах.

** Определение потери при прокаливании этого образца при 1150° в пересчете ...а $CH_3OH$ дает также близкую величину 3,3 $\mu$*моль/м*².

На рис. 5 приведены начальные участки изотерм первичной адсорбци паров метанола и воды на образцах, прокаленных при разных темпера турах. Точки измерены через 1,5 часа после впуска паров, так как н основании кинетических измерений мы считали, что физическая адсорб ция к этому времени полностью заканчивается, а химическая реакци проходит еще незначительно. Из рис. 5 видно, что с уменьшением $\alpha_{O}$ адсорбция паров метанола и воды сильно падает, и форма изотермы ме няется от выпуклой к вогнутой. Благодаря наличию группы $CH_3$ в мо лекуле $CH_3OH$, увеличивающей энергию дисперсионного взаимодейст вия с кремнеземом, адсорбция метанола больше, чем воды, и изменени

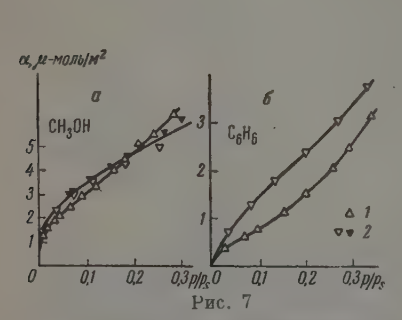



Рис. 7

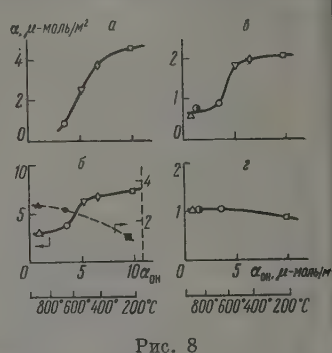



Рис. 8

Рис. 7. Изотермы адсорбции паров: *а* — метанола и *б* — бензола: *1* — на образц КСК-2, 1020° и *2* — на этом же образце после проведения на нем адсорбционно десорбционного цикла с метанолом

Рис. 8. Зависимость адсорбции $\alpha$: *а* — паров воды; *б* — метанола; *в* — бензола и *г* — гексана при $p/p_s = 0{,}1$ от $\alpha_{OH}$ — концентрации гидроксильных групп на поверхно сти силикагеля КСК-2. Пунктирной линией нанесена зависимость от $\alpha_{OH}$ хемосор бированного количества метанола

формы изотермы в случае воды происходит сильнее. При адсорбции паро метанола и воды (а также паров других веществ) на сильно дегидратиро ванной поверхности, когда изотермы в широком интервале $p/p_s$ уж вогнуты, вначале сохраняется выпуклость [18, 24], что объясняется хи мической и геометрической неоднородностью поверхности.

Метоксилирование гидратированной поверхности силикагеля приво дит к снижению последующей адсорбции паров метанола [5, 25]. Н рис. 6 приведены абсолютные изотермы адсорбции паров метанола н силикагелях, метоксилированных в различной степени. Точки *1* отно сятся к исходному образцу, точки *3* и *4* получены из десорбционных ве вей изотерм рис. 3 (образцы КСК-2, 650° и КСК-2, 1020°) вычитание необратимо адсорбированного количества метанола, точки *2* и *5* отвечаю поверхности, метоксилированной путем взаимодействия диазометана силикагелем и метанола с хлорированным силикагелем [25]. Из рисунк видно, что метоксилирование поверхности силикагеля во всех случая приводит к снижению адсорбции паров метанола. Это указывает на т что взаимодействие метанола с группами OH поверхности силикагел больше их взаимодействия с группами $OCH_3$.

На рис. 7 приведены изотермы адсорбции паров метанола и бензол на дегидратированном образце и на этом же образце после его метоксили рования. Из рисунка видно, что метоксилирование дегидратированно поверхности, в отличие от метоксилирования гидратированной поверхно сти, приводит к небольшому росту адсорбции метанола, очевидно, в ре зультате появления на поверхности групп OH по реакции (II). Адсор ция паров бензола после метоксилирования дегидратированной повер ности тоже растет, что также указывает на появление на ней групп OH

ужащих активными центрами для адсорбции молекул бензола [2, 18, , 27].

На рис. 8 приведена зависимость адсорбции паров воды, метанола, нзола и гексана при $p/p_s = 0{,}1$ от $\alpha_{OH}$. Для первых трех веществ, спобных к образованию водородных связей [2, 20, 26, 27], наблюдается зкий спад адсорбции в узком интервале изменения $\alpha_{OH}$ (4—6 $\mu$*моль/м*$^2$). а поверхностях раскола кристалла $\alpha$-кварца имеют место расстояния жду атомами кислорода 2,6; 3,8; 4,8 Å и еще бо́льшие, и при различной епени гидратации поверхности среднее расстояние между группами OH удет определяться их концентрацией на поверхности. Так как выделее воды при дегидратации идет, естественно, в первую очередь за счет лизко расположенных гидроксильных групп, то можно ожидать, что у бразца с $\alpha_{OH} = 5$ $\mu$*моль/м*$^2$ практически отсутствуют группы OH, расоложенные на расстояниях, меньших 6 A. В случае адсорбции воды на оверхностях силикагеля с большой концентрацией групп OH расстояия между ними позволяют молекулам воды образовывать водородные вязи одновременно с двумя группами OH:

```
   H     H                 H     H
    \   /                   \   /
      O                       O
    .' '.                   .' '.
  OH     HO                OH  HO
    \   /             \   /      \   /
     Si                Si          Si              (III)
    /  \              /   \      /   \
                            O    O
                             \  /
                              Si
                             /  \
```

Іо мере уменьшения $\alpha_{OH}$ возможность образования таких связей сначала уменьшается мало, и адсорбция паров воды в сравнительно широком интервале изменения $\alpha_{OH}$ (от 11 до 7 $\mu$*моль/м*$^2$) падает незначительно. При дальнейшем изменении $\alpha_{OH}$ (от 7 до 4 $\mu$*моль/м* $^2$) происходит резкое уменьшение адсорбции паров воды (приблизительно в четыре раза), что можно объяснить резким сокращением возможности образования связей типа (III), так как расстояния между группами OH поверхности становятся слишком большими (>6 Å) для образования таких связей. Молекулы воды могут также образовывать водородные связи с одной гидроксильной группой:

```
   H   H
    \ /
     O
     :
     H
     |                 (IV)
     O
     |
  — Si —
     |
```

Однако силикагель, содержащий 3,5 $\mu$*моль/м*$^2$ групп OH, адсорбирует меньше 1 $\mu$*моль/м*$^2$ воды (при $p/p_s$ = 0,1), т. е. при этом $p/p_s$ не каждая группа OH, оставшаяся на поверхности, принимает участие в адсорбционном акте. Возможно, что в этом случае образование водородных связей между молекулами воды и группами OH на поверхности по схеме (IV) или вовсе не происходит, или играет лишь подчиненную роль.

Адсорбция метанола, по-видимому, происходит совершенно аналогично. Меньшее влияние дегидратации поверхности на адсорбцию паров метанола (уменьшение адсорбции в интервале изменения $\alpha_{OH}$ от 7 до 4 $\mu$*моль/м* $^2$ в два, а не в четыре раза) объясняется тем, что группы $CH_3$ адсорбирующихся молекул метанола сильнее взаимодействуют с дегидратированной поверхностью силикагеля за счет ван-дер-ваальсовых сил.

При адсорбции бензола также играет существенную роль возможнос образования связи молекулы бензола с группами ОН поверхности [1 27]. Значительное уменьшение адсорбции бензола (в два раза) при изм нении $\alpha_{OH}$ от 6 до 4 $\mu$*моль/м²* связано, по-видимому, с тем, что при бол ших $\alpha_{OH}$ бензол адсорбируется как за счет ван-дер-ваальсовых сил, т и за счет взаимодействий с гидроксилами, а при малых $\alpha_{OH}$ он адсорб руется преимущественно за счет ван-дер-ваальсовых сил [18].

На рис. 8, *б* пунктирной линией для КСК-2 показана зависимость $\alpha_{OH}$ количества хемосорбированного метанола (по данным табл. 1). рисунка видно, что хемосорбция метанола по мере дегидратации повер ности кремнезема растет, протекая преимущественно по схеме (II). В дал нейшем предполагается исследовать возможные изменения при прокалив нии в частицах $SiO_2$, образующих скелет силикагеля, а также произвест детальный анализ как самих поверхностных соединений, так и продукто их разложения.

Авторы благодарят В. С. Броншвагера и Г. Г. Муттик за советы помощь при конструировании установки.

## Выводы

1. Хемосорбция метанола силикагелем растет с уменьшением ко центрации групп ОН на его поверхности. Это объяснено протекание реакции метоксилирования поверхности не только по схеме взаимодей ствия с гидроксилом кремнекислоты, но и по схеме разрыва кремнекисл родных связей.

2. Адсорбция паров воды, метанола и бензола резко падает в узко интервале изменения средней концентрации групп ОН на поверхност силикагеля.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
30.XII.1957

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Киселев, К. Г. Красильников и Л. Н. Соболева Докл. АН СССР, 94, 85, 1954.
2. А. В. Киселев, Сборник «Поверхностные химические соединения и их рол в явлениях адсорбции», Изд-во МГУ, 1957, стр. 90, 199.
3. С. П. Жданов и А. В. Киселев, Ж. физ. химии, 31, 2213, 1957.
4. Л. Н. Соболева и А. В. Киселев, Ж. физ. химии, 32, 49, 1958.
5. О. М. Джигит, А. В. Киселев, Н. Н. Микос-Авгул К. Д. Щербакова, Докл. АН СССР, 70, 441, 1950.
6. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев и К. Д. Щерба кова, Ж. физ. химии, 26, 977, 1952.
7. К. В. Топчиева, А. П. Баллод, Докл. АН СССР, 75, 247, 1950.
8. W. Stöber, Kolloid-Z., 145, 17, 1956.
9. В. А. Никитин, А. Н. Сидоров, и А. В. Карякин, Ж. физ. хи мии, 30, 117, 1956.
10. А. Н. Сидоров, Ж. физ. химии, 30, 995, 1956.
11. В. П. Древинг, А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков, Докл. АН ССС 86, 340, 1952.
12. А. А. Исирикян и А. В. Киселев, Ж. физ. химии, 31, 2127, 1957.
13. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев, И. А. Лыгин и Г. Г. Муттик, Ж. физ. химии, 31, 1111, 1957.
14. М. А. Калико, Сборник «Поверхностные химические соединения и их рол в явлениях адсорбции», Изд-во МГУ, 1957, стр. 155.
15. А. А. Исирикян и А. В. Киселев, Докл. АН СССР, 110, 1009, 1956.
16. Л. Д. Белякова, О. М. Джигит и А. В. Киселев, Ж. физ. химии, 3 1577, 1957.
17. А. А. Исирикян и А. В. Киселев, Ж. физ. химии, 32, 679, 1958.
18. Л. Д. Белякова и А. В. Киселев, Докл. АН СССР, 119, 298, 1958.
19. R. G. Haldeman, P. H. Emmett, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2117, 195
20. С. П. Жданов, Докл. АН СССР, 68, 99, 1949; 100, 1115, 1955.
21. И. В. Смирнова, К. В. Топчиева и В. С. Юнгман, Ж. физ. хими 31, 1338, 1957.

. J. Kipling and D. B. Peakall, J. Chem. Soc., 834, 1957.
. H. De Boer and J. M. Vleeskens, Proc. Koninkl. Nederl. Acad. Wetenschappen, B61, 2, 1958.
. В. Киселев и Г. Г. Муттик, Коллоидн. ж., 19, 562, 1957.
. Д. Щербакова и К. И. Словецкая, Докл. АН СССР, 111, 858, 1956.
. В. Киселев, Успехи химии, 25, 705, 1956.
. В. Киселев, Д. П. Пошкус, Докл. АН СССР, 120, 834, 1958.

---

## DSORPTION AND CHEMISORPTION OF METHANOL BY SILICA GEL WITH DIFFERENT DEGREES OF SURFACE HYDRATION

*M. D. Belyakova* and *A. V. Kiselev* (*Moscow*)

Summary

Coarsely porous silica gel was dehydrated by heating at 200 to 1020° in a vacuum ngement permitting measurments of the porosity, surface area and mean surface conration of the hydroxyl groups $\alpha_{OH}$.

The physisorption of water, methanol and benzene vapors diminishes with dehydra- of the silica gel surface, the fall being particularly sharp on change in $\alpha_{OH}$ within limits 7 to 4 $\mu$ moles/m². The chemisorption of both methanol and water increases with easing OH concentration on the surface. This is explained by the methoxylation of surface according to the mechanism in which Si — O — Si bonds are ruptured with formation of Si—OH and Si—$OCH_3$ groups.

---

# РАСЧЕТ ЭНТРОПИИ ГИДРАТАЦИИ КАТИОНОВ

*С. И. Дракин и В. А. Михайлов*

В предыдущей статье [1] нами был разработан метод расчета энер гидратации катионов, основанный на термодинамическом цикле:

$$\begin{array}{ccc} \text{M (вакуум)} & \xrightarrow{I_v} & \text{M}^+ \text{ (вакуум)} \\ \uparrow -\Delta Z_0 & & \downarrow \Delta Z_\text{г} \\ \text{M (раствор)} & \xleftarrow{-I_s} & \text{M}^+ \text{ (раствор)} \end{array}$$

В данном цикле нейтральный атом подвергается ионизации в вак ме, на что затрачивается энергия $I_v$ (в случае отрыва нескольких эл тронов $\Sigma I_v$); полученный ион переводится в раствор, и к нему присое няется электрон, что сопровождается выделением энергии $I_s$ (для мно зарядного иона соответственно $\Sigma I_s$). На основании этого цикла энер гидратации катиона $\Delta Z_\text{г}$ рассчитывалась по уравнению:

$$\Delta Z_\text{г} = \Sigma I_s - \Sigma I_v + A_\text{п} - RT \ln \frac{1}{22{,}4},$$

где $A_\text{п}$ — работа образования полости в растворе, занимаемой ионом.

Поскольку существует термодинамическое соотношение

$$\frac{\partial \Delta Z}{\partial T} = -\Delta S,$$

дифференцирование уравнения (1) по температуре дает возможность в числить энтропии гидратации ионов:

$$\Delta S_\text{г} = -\frac{\partial \Delta Z_\text{г}}{\partial T} = -\frac{\partial}{\partial T} \Sigma I_s + \frac{\partial}{\partial T} \Sigma I_v - \frac{\partial}{\partial T} A_\text{п} + R \ln \frac{1}{22{,}4}.$$

Теоретический расчет энтропий гидратации представляет интерес только как метод нахождения этих важных величин. Сопоставление в численных и экспериментальных значений энтропий гидратации являет экспериментальным критерием правильности расчета энергий гидра ции. Это обусловлено тем, что энтропия ионов в растворе является еди ственным параметром гидратированных ионов, для которого произведе экспериментальные определения абсолютных значений. Это дает возмо ность вычислить абсолютные энтропии гидратации индивидуальных ион без применения каких-либо допущений. Что касается теплот и энерг гидратации, то экспериментально определимы лишь их суммы для к тиона и аниона. Разделение этих сумм на отдельные составляющие новано на различных допущениях, например, мы во всех наших работ исходим из предположения о равенстве $\Delta H_\text{г}$ и $\Delta Z_\text{г}$ для ионов $Cs^+$ и Это обстоятельство вносит известную неуверенность в эксперимента ные значения энергий гидратации индивидуальных ионов.

Для расчета энтропий гидратации ионов необходимо уточнить значе-
г двух последних членов в уравнении (3).

В предыдущей статье [1] работа образования полости в растворе, означаемая $A_п$, рассчитывалась, как работа создания поверхности жид-
сти, равной поверхности сферы с радиусом $r_i$ ($r_i$ — радиус иона):

$$A_п = 4\pi r_i^2 N\sigma. \tag{4}$$

и этом свободная энергия поверхности $\sigma$ отождествлялась с полной ерхностной энергией $E$, вычисляемой по правилу Стефана. Эти вели-
ны связаны соотношением

$$E = \sigma - T\frac{\partial\sigma}{\partial T}. \tag{5}$$

Теперь, когда мы ставим своей целью вычисление энтропии гидрата-
и, необходимо учесть различие между $\sigma$ и $E$, придав какое-то опреде-
нное значение величине $\partial\sigma/\partial T$. Поскольку $\sigma$ в уравнении (4) является бодной энергией некоторой гипотетической поверхности, молекулы торой имеют ту же ориентацию, что и внутри жидкости, эксперимен-
льное определение $\sigma$ и $\partial\sigma/\partial T$, очевидно, невозможно. Строгий теорети-
ский расчет этих величин также затруднителен. Таким образом, об их величинах трудно сказать что-либо более определенное, кроме того, о они должны удовлетворять уравнению (5), в котором значение $E$, ссчитанное по правилу Стефана, равно 353 *эрг/см²*.

Для большинства жидкостей, в том числе и для таких, на поверхно-
и которых явление преимущественной ориентации молекул выражено незначительной степени, значения $\partial\sigma/\partial T$ при обычной температуре меняются в сравнительно узких пределах (от —0,1 до —0,2 *эрг/см²·
гд.*). Поэтому в качестве первого приближения можно принять, что ачение $\partial\sigma/\partial T$ для неориентированной поверхности воды совпадает со ачением $\partial\sigma/\partial T$ для обычной поверхности воды, т. е. равно—0,155 *эрг/см²·
гд.* [2]. В этом случае значение $\sigma$ равно 353—298 · 0,155 = 307 *эрг/см²* уравнения для работы и энтропии образования полости запишутся едующим образом:

$$A_п = 5{,}56\, r_i^2 \text{ ккал/г-ион}; \tag{6}$$

$$S_п = -\frac{\partial A_п}{\partial T} = -4\pi r_i^2 N\frac{\partial\sigma}{\partial T} = 2{,}82 r_i^2 \text{ энтр. ед.}, \tag{7}$$

е $r_i$ выражено в ангстремах.

Последний член уравнения (1), равный $RT\ln\frac{1}{22{,}4}$, учитывает изме-
ние объема ионного газа при растворении его в воде с образовани-
одномолярного раствора. Величина 22,4 *л* не совсем правильна, так к она относится не к стандартной температуре 25°, а к 0°. При 25° амм-молекула газа занимает объем 24,4 *л*. Таким образом, точное значе-
е данного члена равно $RT\ln\frac{1}{24{,}4} = -1{,}9$ *ккал/г-ион* и энтропия сжатия онного газа будет $R\ln\frac{1}{24{,}4} = -6{,}3$ энтр. ед.

Таковы те небольшие изменения, которые необходимо ввести в урав-
ение (3) для нахождения энтропии гидратации. Остальные члены этого равнения могут быть дифференцированы по температуре без каких-либо полнительных уточнений.

Для вычисления работы ионизации в растворе $I_s$ ранее [1] было вы-

ведено уравнение:

$$I_s = zNe^2 \int_{r_i}^{r_z} \frac{dr}{\varepsilon r^2} + \frac{zNe^2}{\bar{\varepsilon}} \int_{r_z}^{\infty} \frac{dr}{r^2} - \frac{zNe^2}{\varepsilon_0 n r_i},$$

где $n$ — коэффициент борновского отталкивания, $r_i$ — радиус иона, $r_z$ — радиус сферы диэлектрического насыщения, равный для одно-, двух- трехвалентных ионов 1,97; 2,79 и 3,40 Å, $\varepsilon_0$ — диэлектрическая посто ная у поверхности иона, $\bar{\varepsilon}$ — диэлектрическая постоянная воды в отсу ствие электрического поля, $\varepsilon$ — диэлектрическая постоянная воды в с ре диэлектрического насыщения, вычисляемая по уравнению:

$$\varepsilon = \frac{\frac{16}{3}\pi n_{\text{м}}\alpha_{\text{деф}} + \frac{8\pi n_{\text{м}}\mu r^2}{ze} - 1}{1 - \frac{4\pi n_{\text{м}}\alpha_{\text{деф}}}{3} - \frac{4\pi n_{\text{м}}\mu r^2}{ze} + \frac{12\pi n_{\text{м}} kTr^4}{z^2e^2}} + 2,$$

где $n_{\text{м}}$ — число молекул в единице объема, равное $\rho N/M$ ($\rho$ — плотнос $M$ — мол. вес, $N$ — число Авогадро), $\mu$ — дипольный момент, $\alpha_{\text{деф}}$ — формационная поляризуемость.

Дифференцируя уравнение (8) по температуре и отбрасывая член содержащие $r^4$ (допустимость такого упрощения была проверена числе ным подсчетом), мы получаем электростатическую составляющую энт пии гидратации:

$$S_э = \frac{\partial I_s}{\partial T} = \frac{4\pi N^2 \frac{\partial \rho}{\partial T}}{M\left(1 + \frac{8\pi N\alpha_{\text{деф}}\rho}{3M}\right)^2} \left\{ze^2\alpha_{\text{деф}}\left[\frac{1}{r_i}\left(1 - \frac{1}{n}\right) - \frac{1}{r_z}\right] + \right.$$
$$\left. + e\mu\left[r_z - r_i\left(1 + \frac{1}{n}\right)\right]\right\} + \frac{1}{\bar{\varepsilon}^2}\frac{\partial\bar{\varepsilon}}{\partial T}\frac{zNe^2}{r_z}, \quad (1$$

что после подстановки численных величин* дает

$$\frac{\partial I_s}{\partial T} = 30{,}8\left[\frac{z}{r_i}\left(1 - \frac{1}{n}\right) - \frac{z}{r_z}\right] + 4{,}25\left[r_z - r_i\left(1 + \frac{1}{n}\right)\right] + 19{,}4\frac{z}{r_z} \text{ э. ед} \quad (1$$

Для расчетов по уравнению (11) радиусы ионов должны быть выражен в ангстремах.

Производная $I_v$ по температуре представляет собою энтропию иониз ции в вакууме. Эту небольшую величину мы в настоящей работе не пр нимаем во внимание.

При помощи приведенных выше формул нами был произведен расч энтропий гидратации для 34 катионов, результаты этого расчета со ставлены в таблице с экспериментальными данными.

Во всех расчетах мы пользовались системой радиусов ионов в водн растворе $r_{aq}$, предложенной в работе [3]. Радиусы ионов, неспособн к длительному существованию в растворе, таких, как $Mg^+$, $Al^{2+}$ и т. необходимые для вычисления $\Sigma I_s$, определялись при помощи прием применявшегося при расчете энергий гидратации. Поскольку с

---

* Влияние электрического поля на $\mu$, $\alpha_{\text{деф}}$, $\rho$ и $\partial\rho/\partial T$ не принималось во вн мание, и для всех указанных величин были взяты значения, найденные при следовании воды в обычных условиях.

вляющие $\Sigma I_s$, получаемые при помощи величин этих промежуточных диусов, являются относительно небольшими, погрешности, связанные выбором этих радиусов, не оказывают большого влияния на конеч- й результат.

**опоставление вычисленных энтропий и теплот гидратации с экспериментальными данными**

| он | $r_{aq}$, Å | $n$ | $-\Delta S_г$, энтр. ед. теоретич. расчет | $-\Delta S_г$, энтр. ед. экспери-мент. данные | Расхождение, энтр. ед. | $-\Delta H_г$, ккал теоретич. расчет | $-\Delta H_г$, ккал экспери-мент. данные | Расхождение, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Ионы с электронной конфигурацией атомов инертных газов** | | | | | |
| | 1,06 | 5 | 23,4 | 30,9 | — 7,5 | 113 | 125 | —10 |
| + | 1,26 | 7 | 19,2 | 22,5 | — 3,3 | 106 | 99 | 7 |
| | 1,61 | 9 | 10,9 | 14,2 | — 3,3 | 85 | 80 | 6 |
| + | 1,77 | 10 | 7,4 | 11,6 | — 4,2 | 79 | 74 | 7 |
| | 1,93 | 12 | 4,0 | 10,8 | — 6,8 | 67 | 66 | 2 |
| 2+ | 0,62 | 5 | 104,5 | — | — | 487 | 601 | —19 |
| 2+ | 1,06 | 7 | 64,5 | 67,3 | — 2,8 | 474 | 466 | 2 |
| 2+ | 1,34 | 9 | 48,6 | 54,0 | — 5,4 | 384 | 386 | —0,5 |
| + | 1,55 | 10 | 38,7 | 52,9 | —14,2 | 353 | 350 | 1 |
| 2+ | 1,71 | 12 | 33,1 | 42 | — 9 | 323 | 318 | 1,6 |
| 2+ | 1,80 | 13,5 | 29,7 | 33 | — 3 | 330 | 308 | 7 |
| 3+ | 0,85 | 7 | 156,8 | 116,5 | 40,3 | 1030 | 1112 | —7 |
| 3+ | 1,11 | 9 | 124,8 | — | — | 917 | 956 | —4 |
| + | 1,34 | 10 | 101,1 | — | — | 825 | 866 | —5 |
| 3+ | 1,50 | 12 | 91,0 | 91 | 0 | 768 | 792 | —3 |
| 3+ | 1,46 | 12 | 94,4 | 91 | 3 | — | 759 | — |
| | | | **Ионы, не обладающие конфигурацией атомов инертных газов** | | | | | |
| + | 1,24 | 9 | 20,8 | 31,0 | —10,2 | 130 | 116 | 12 |
| + | 1,41 | 10 | 16,3 | 24,3 | —8,0 | 134 | 143 | —6 |
| + | 1,77 | 12 | 7,8 | 13,5 | —5,7 | 99 | 80 | 24 |
| 2+ | 1,11 | 9 | 67,0 | 68,0 | —1,0 | 511 | 491 | 4 |
| 2+ | 1,31 | 10 | 54,6 | 58,8 | —4,2 | 482 | 439 | 10 |
| 2+ | 1,40 | 12 | 51,5 | — | — | 511 | 460 | 11 |
| 2+ | 1,11 | 9 | 67,5 | 69,1 | —1,6 | 467 | 467 | 0 |
| 2+ | 1,10 | 9 | 68,3 | 79,3 | —11,0 | 486 | 498 | —2 |
| 2+ | 1,06 | 9 | 71,1 | 80,3 | —9,2 | 502 | 508 | —1 |
| 2+ | 1,07 | 9 | 73,8 | 66,1 | 7,7 | 519 | 504 | 3 |
| 2+ | 1,60 | 12 | 40,6 | 41,0 | 0,4 | 412 | 370 | 11 |
| 2+ | 1,32 | 10 | 53,5 | — | — | 438 | 377 | 16 |
| n2+ | 1,19 | 9 | 62,0 | 62 | 0 | 445 | 450 | —1 |
| 3+ | 0,90 | 9 | 156,1 | 128 | 28 | 1054 | 1129 | —7 |
| 3+ | 1,20 | 10 | 118,0 | 108 | 10 | 996 | 999 | —0,3 |
| 3+ | 1,33 | 12 | 106,7 | 154 | —47 | 1015 | 1009 | 1 |
| 3+ | 0,95 | 9 | 155,0 | 114,2 | 40,8 | 1028 | 1053 | —2 |
| 3+ | 0,97 | 9 | 153,0 | — | — | 951 | 1009 | —6 |

Экспериментальные величины энтропий гидратации вычислялись как зность абсолютной энтропии иона в растворе и энтропии газообразно- иона, определяемой по уравнению Закура:

$$S_{газ} = {}^3/_2\, R \ln A_i + 26{,}00, \qquad (12)$$

де $A_i$ — ионный вес.

Электронная составляющая энтропии ионного газа нами не учитылась.

Абсолютные энтропии ионов в растворе были получены прибавлением величинам стандартных ионных энтропий, приводимым в справочнике 4] *, абсолютной энтропии иона водорода, умноженной на валентность

* Значение энтропии иона $Cu^+$ в растворе было исправлено в соответствии с замечаниями составителя справочника, см. [5].

иона. Абсолютная энтропия иона $H^+$ была принята равной —2,1 энтр. ед; это значение рекомендуется в литературе как наиболее достоверное [6

Сопоставление, проведенное в таблице, показывает, что для большинства одно- и двухвалентных ионов расхождение не превышает 7 энтр. ед. При этом следует иметь в виду, что абсолютная энтропия иона $H^+$, необходимая для вычисления экспериментальных значений $\Delta S_г$, определена, по-видимому, с точностью приблизительно $\pm 3$ энтр. ед., и возможная ошибка, обусловленная этим для одно-, двух- и трехвалентных ионов будет составлять соответственно 3, 6 и 9 энтр. ед. Несколько бо̀льшие расхождения, имеющие место для ионов $Li^+$, $Sr^{2+}$, $Cu^+$, $Cu^{2+}$, $Co^{2+}$ и $Ni^{2+}$ могут быть вызваны ошибками в определении энтропий этих ионов в растворе, обусловленными образованием ионных пар, комплексов и неполной диссоциацией, а для трех последних ионов—гидролизом солей. Нужно отметить, что для энтропии гидратированных ионов $Sr^{2+}$, $Co^2$ и $Ni^{2+}$ в литературе [7—9] имеются другие значения, отличающиеся от приводимых в справочнике [4] и хорошо согласующиеся с результатами

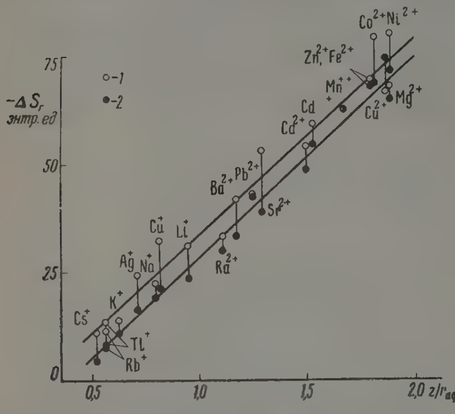



Рис. 1. Зависимость энтропии гидратации от $z/r_{aq}$: *1* — экспериментальные значения; *2*— данные теоретического расчета

нашего расчета. Указанные выше ошибки в экспериментальном определении энтропий сильно возрастают в случае трехвалентных ионов, поэтому экспериментальные значения энтропии гидратации для этих ионов следует рассматривать лишь как ориентировочные. На основании сказанного выше совпадение данных теоретического расчета с результатами эксперимента можно считать вполне удовлетворительным.

Описанный выше расчет энтропий гидратации естественно объясняет наблюдаемую линейную зависимость энтропии гидратации от $z/r_i$. Эта зависимость, обнаруженная Латимером и Баффингтоном еще в 1926 г. [10], являлась непонятной с теоретической точки зрения, поскольку дифференцирование по температуре уравнения Борна для энергий гидратации приводит к линейной зависимости $\Delta S_г$ от $z^2/r_i$, а не от $z/r_i$. В последней работе, посвященной этому вопросу [11], Латимер называет эту зависимость загадочной и делает попытку объяснить ее температурным изменением радиусов ионов *. При этом приходится предположить, что температурные коэффициенты радиусов ионов в растворе на целый порядок отличаются от соответствующих величин, найденных для кристаллов.

В уравнении (3), при помощи которого мы рассчитывали энтропии гидратации, последний член не зависит ни от заряда, ни от радиуса иона, третий член зависит только от радиуса, а первый член зависит и от $z$ и от $r_i$, причем для большинства ионов наибольший вес имеет его составляющая, включающая в себя $z/r_i$. Комбинация членов, зависящих от $z$ и $r_i$, с членами, не включающими этих величин, приводит к приблизительно линейной зависимости $\Delta S_г$ от $z/r_i$. Этот факт наглядно показан на рис. 1, где теоретические и экспериментальные значения энтропии гидратации

* В указанной работе Латимером допущена ошибка при дифференцировании уравнения Борна. Чтобы получить правильный результат, нужно приводимое им выражение (1) умножить на —1/2.

но- и двухвалентных ионов представлены как функции $z/r_{aq}$. Прямые, оведенные через экспериментальные и теоретические точки по методу именьших квадратов и выражаемые уравнениями:

$$\Delta S_{\text{г}}^{\text{эксп}} = 11{,}5 - 45{,}0\frac{z}{r_{aq}}; \tag{13}$$

$$\Delta S_{\text{г}}^{\text{теор}} = 18{,}0 - 46{,}0\frac{z}{r_{aq}}; \tag{14}$$

оходят близко друг от друга и почти параллельно, что свидетельству- о наличии небольших систематических различий между эксперименталь- ыми и вычисленными величинами. Следует подчеркнуть, что указанная нейная зависимость как для теоретических, к и для экспериментальных значений $\Delta S_{\text{г}}$ яв- ется лишь приближенной.

Знание энергий и энтропий гидратации дает зможность вычислить по уравнению:

$$\Delta H_{\text{г}} = \Delta Z_{\text{г}} + T\Delta S_{\text{г}} \tag{15}$$

плоты гидратации ионов.

Разработанный в предыдущей статье метод асчета энергий гидратации давал значитель- ые расхождения с экспериментальными дан- ыми в случае ионов, не обладающих электрон- ой конфигурацией атомов инертного газа. огда в результате отрыва электронов от ато- а образуется такой ион, работа ионизации в акууме значительно больше, чем при образо- ании иона с таким же зарядом и радиусом, но электронной конфигурацией инертного газа. этом смысле можно сказать, что ионы не ипа благородного газа обладают избыточным иловым полем. Согласно Берналу и Фаулеру 12], близость энергии гидратации к величине онизационного потенциала объясняется тем, то «функция ионизирующей среды состоит про- то в возвращении иону его недостающих элект- ронов». Иначе говоря, энергия, выделяющая- я при насыщении силового поля иона свя- анными электронами ближайших к иону молекул воды, близка к энергии насыщения поля иона свободными электронами. Разумно до- пустить, что избыточное силовое поле рассматриваемых здесь ионов также в какой-то степени насыщается за счет связанных электронов молекул воды. Степень этого насыщения неизвестна, но можно принять, что энер- гия насыщения связанными электронами равна половине энергии насы- щения свободными электронами. В этом случае к величине энергии иони- зации в растворе $I_s$, рассчитанной по уравнению (8), нужно прибавить половину избыточной (по сравнению с благородногазовыми ионами) энер- гии ионизации в вакууме.

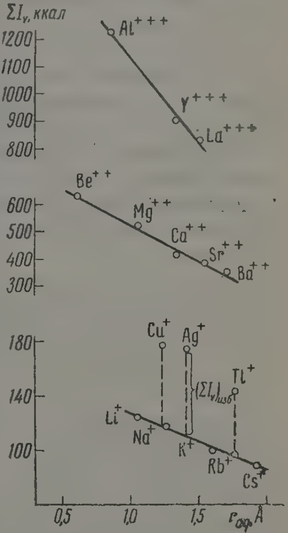


Рис. 2. Зависимость суммарной энергии ионизации от радиуса образующегося иона, используемая для нахождения $(\Sigma I_v)_{\text{изб}}$

Этот прием и был использован при вычислении $\Delta Z_{\text{г}}$ и $\Delta H_{\text{г}}$ ионов не типа благородных газов. Избыточная энергия ионизации $(\Sigma I_v)_{\text{изб}}$ опре- делялась при помощи графика рис. 2. Указанное уточнение расчета $\Delta Z_{\text{г}}$ не затрагивает существенным образом расчета $\Delta S_{\text{г}}$, так как оно учитывает процессы, происходящие в непосредственной близости от центра иона, где мало $\varepsilon$ и $\partial\varepsilon/\partial T$.

Вычисленные теплоты гидратации сопоставлены с экспериментальны ми величинами в таблице. Экспериментальные значения $\Delta H_г$ для бо шинства ионов взяты из нашей предыдущей работы [1], для ионов Ra $Sc^{3+}$ и $Ce^{3+}$ они взяты из сводки [13]. Как видно, в большинстве случа разница между экспериментальными и теоретическими величинами ставляет несколько процентов; только для ионов $Be^{2+}$, $Cu^{+}$, $Tl^{+}$, Hg $Pb^{2+}$ и $Sn^{2+}$ наблюдается расхождение более 10%. Причины такого ра хождения для иона $Be^{2+}$ были обсуждены ранее [1], для ионов Hg $Pb^{2+}$ и $Sn^{2+}$ расхождение может быть обусловлено экспериментальны ошибками, связанными с гидролизом солей, содержащих эти ионы.

Подводя итог, можно констатировать, что разработанный метод позв ляет рассчитывать с удовлетворительной степенью точности энерги энтропии и теплоты гидратации одноатомных катионов. Для дальнейш проверки этого метода его следует применить к расчету энергий, тепл и энтропий сольватации в различных растворителях в широком инте вале температур.

## Выводы

1. Разработан метод теоретического расчета энтропий гидратации ка тионов. Рассчитанные для 34 ионов значения энтропий гидратации нах дятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данным

2. Уточнен предложенный ранее метод расчета энергии гидратаци ионов, и в результате этого уменьшены имевшие место расхождения меж ду вычисленными и экспериментальными значениями энергии гидрата ции для ионов, не обладающих электронной конфигурацией атомов инер ных газов.

3. При помощи вычисленных энергий и энтропий гидратации рассчи таны теплоты гидратации катионов.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
31.XII.1957

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Михайлов, С. И. Дракин, Ж. физ. химии, 29, 2133, 1955.
2. Справочник химика, т. I, Госхимиздат, М., 1951, стр. 880.
3. А. Ф. Капустинский, С. И. Дракин, Б. М. Якушевский, Ж физ. химии, 27, 433, 1953.
4. F. Rossini, D. Wagman, W. Evans, S. Levine, J. Iaffe, S lected values of chemical thermodynamic properties, Waschington, 1952.
5. D. Wagman, J. Amer. Chem. Soc., 73, 5463, 1951.
6. J. Goodrich, F. Goyan, E. Morse, R. Preston, M. Youn J. Amer. Chem. Soc., 72, 4411, 1950.
7. А. Ф. Капустинский, И. П. Дезидерьева, Trans. Faraday So 52, 69, 1946.
8. М. С. Барвинок, Информ. бюлл. Военно-транспортной акад., № 9, 2 1946.
9. М. С. Барвинок, Ж. общей химии, 20, 208, 1950.
10. W. Latimer, R. Buffington, J. Amer. Chem. Soc., 48, 2297, 1926
11. W. Latimer, J. Chem. Phys., 23, 90, 1955.
12. Д. Бернал, Р. Фаулер, Успехи физ. наук, 14, 586, 1934.
13. L. Benjamin, V. Gold, Trans. Faraday Soc., 50, 797, 1954.

## CALCULATION OF THE ENTROPY OF HYDRATION OF CATIONS

***S. I. Drakin* and *V. A. Mikhailov* (Moscow)**

Summary

The previously proposed method for calculating the energy of hydration of mon atomic cations [1] has been modified to apply to ions not possessing the electronic co figuration of inert gases. Differentiating the terms of equation (1) with respect to t temperature, equations (7) and (11) are obtained for calculating the entropy of hydr tion of the cations. These equations permit explanation of the approximately line dependence of the entropy of hydration on $z/r$ found by Latimer and Buffington, th could not satisfactorily be explained on the basis of Born's theory. The entropies a heats of hydration for 34 ions calculated with the aid of the derived equations are in go agreement with the experimental values.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т XXXIII 1959 № 7

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫХ ЯВЛЕНИЙ НА СПЛАВАХ ВИСМУТ-КАДМИЙ И ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЭТИХ СПЛАВОВ В ВАКУУМЕ

*В. А. Кузнецов, Т. Д. Дьякова и В. П. Мальцева*

Исследованию электрокапиллярных явлений на металлических спла- ...х посвящен ряд работ [1]. Однако некоторые вопросы теории остают- ... еще недостаточно ясными. Например, неясным является вопрос о ...иянии состава металлического сплава на величину потенциала мак- ...имума электрокапиллярной кривой. Между тем знание этой величины ...едставляется весьма существенным. А. Н. Фрумкиным [2] высказано ...едположение, что смещение потенциала максимума лектрокапилляр- ...й кривой при добавлении к данному металлу другого пропорциона- ...но степени заполнения поверхностного слоя сплава добавленным ме- ...ллом. Экспериментального подтверждения это предположение еще не ...лучило.

В области поверхностного натяжения двойных металлических сплавов, особенно ...последние годы, выполнено большое число работ. Здесь прежде всего следует ука- ...ть на работы В. К. Семенченко, П. П. Пугачевича, Н. Л. Покровского и их сотруд- ...ков. Результаты этих работ обобщены в недавно вышедшей монографии В. К. Се- ...нченко [3]. Вопросы теории поверхностного натяжения двойных систем рассматри- ...лись в работах В. К. Семенченко [4], А. А. Жуховицкого [5], Белтона и Иванса ...] и Гуггенгейма [7]. Концентрационная и температурная зависимость поверхност- ...го натяжения двойных металлических сплавов была подвергнута исследованию ... Я. Пинесом [8]. Однако высокая химическая активность расплавленных металлов, ...именение различных методов исследования, в том числе и таких, которые по суще- ...ву своему не могут дать точных результатов, привели к тому, что зависимость по- ...рхностного натяжения металлических сплавов от их состава нельзя считать твердо ...тановленной. Поэтому наряду с исследованием электрокапиллярных явлений каза- ...сь целесообразным изучить и поверхностное натяжение сплавов в вакууме. Парал- ...льное изучение электрокапиллярных явлений и поверхностного натяжения инте- ...сно еще и тем, что оно дает возможность сопоставить адсорбционные явления на ...зличных границах раздела. Установлено, например [9], что адсорбционные явления ... границе раздела металл — раствор (в нулевой точке, т. е. при потенциале макси- ...ма электрокапиллярной кривой), несмотря на ряд характерных особенностей, про- ...кают аналогично адсорбционным явлениям на границе раздела раствор — воздух. ...поставление же адсорбционных явлений на границах раздела металл — электро- ...т, с одной стороны, и металл — вакуум, с другой, до сих пор не производилось. ...ежду тем несомненно, что такое сопоставление представляет большой интерес для ...ории поверхностных явлений. Все эти обстоятельства и определяют цель настоящей ...боты. В качестве объекта исследования был выбран сплав висмут-кадмий.

## Экспериментальная часть

Висмут и кадмий, использованные в работе, были спектрально чистыми, а сви- ...ец (для электрода сравнения) — химически чистым. В качестве электролита исполь- ...овалась эвтектическая смесь LiCl — KCl. Для ее получения LiCl и KCl марки «х. ч.» ...ерекристаллизовывались дважды из бидистиллированной воды, высушивались, а за- ...ем сплавлялись. Сплавленные соли отвешивались в количествах, необходимых для ...олучения эвтектики, смешивались и сплавлялись. Полученный эвтектический сплав ...ранился в эксикаторе в тщательно закрытой посуде.

М е т о д и к а и с с л е д о в а н и я э л е к т р о к а п и л л я р н ы х я в л е- ...и й. Для снятия электрокапиллярных кривых применялся капиллярный электро- ...етр (рис. 1). Он изготовлялся из молибденового стекла. Ток к металлу *1* и электроду ...равнения *2* подводился молибденовыми проводниками, которые для предотвращения

контакта с корпусом печи изолировались стеклянными чехлами. В качестве элект[...]да сравнения использовался электрод из расплавленного свинца, погруженного в [...]тектику LiCl — KCl с добавкой $PbCl_2$ (0,1 вес. %). Подготовка прибора к измерен[...] проводилась следующим образом. Определялся объем нижней части правого кол[...] капиллярного электрометра до уровня, соответствующего примерно середине кап[...]ляра *3*, т. е. той части, в которой во время измерений на[...]дится исследуемый металл. Затем в правое колено элект[...]метра вводился исследуемый металл в количестве, со[...]ветствующем результатам калибровки, а в отросток *2* [...] электрода сравнения — свинец. Поверх металла в пра[...] колено загружалась эвтектика LiCl — KCl, а в отросто[...] и левое колено эвтектика LiCl — KCl с добавкой $PbCl_2$. Ко[...]чество эвтектики подбиралось так, чтобы после расплавле[...] мениски ее в обоих коленах были примерно на одном уров[...]но несколько выше места впая отростка *2* в левое коле[...] Отростки *4* запаивались, прибор прикреплялся к метал[...]ческому стержню, при помощи которого устанавливался [...] печи так, что отростки *4* оставались поверх печи. Посредст[...] тройника *5* прибор соединялся с вакуумной установко[...] откачивался. В целях создания более равномерного темпе[...]турного поля внутренний стакан печи был изготовлен [...] алюминия. Печь имела два расположенных друг про[...] друга окошка, через которые можно было вести наблюде[...] за прибором. По достижении в приборе давления поря[...] $10^{-5}$ *мм* рт. ст. включался нагрев печи. Если при [...] давление в системе повышалось, нагревание печи на не[...]торое время прекращалось и возобновлялось лишь тогда, [...]да давление снижалось до $10^{-5}$ *мм* рт. ст. Вымораживан[...] паров ртути из манометра Мак-Леода осуществлялось ж[...]ким азотом. Постепенно температура в печи поднимал[...] настолько, что исследуемый металл, свинец и эвтект[...] расплавлялись. Из расплавленных металлов и эвтекти[...] выделяется большое количество газов. Поскольку появлен[...] газовых пузырьков на границе раздела металл—эвтекти[...] особенно в капилляре, осложняет измерения, обезгажи[...]ние металла и эвтектики продолжалось до полного прекра[...]ния выделения газов. Для этого требовалось 8—10, а ино[...] и 12 час. По окончании процесса обезгаживания при[...] заполнялся сухим азотом. Под небольшим избыточным давлением вскрывались от[...]стки *3*, и правый из них соединялся с регулятором давления и манометром, а левый [...] с колбой емкостью около 2 *л*. Манометр и колба предварительно продувались азот[...] После этого перетяжка *6* запаивалась, прибор включался в схему, обычно исполь[...]мую для электрокапиллярных измерений, и начинались измерения.

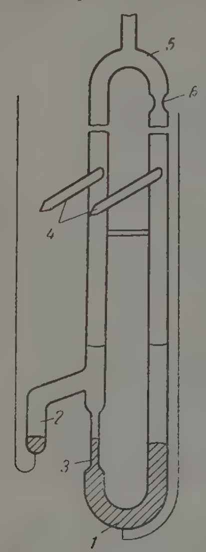


Рис. 1. Электрометр для снятия электрокапиллярных кривых

Посредством регулятора давления в левом колене прибора создавалось та[...] давление, чтобы уровни металла в капилляре *3* и правом колене сравнялись. То[...] как это вытекает из элементарных соображений, поверхностное натяжение σ на г[...]нице раздела металл—эвтектика можно рассчитать по формуле:

$$\sigma = \frac{r}{2}\left(Pgd + d_0 g\Delta h + \frac{2\sigma_0}{R}\right)$$

где $r$ — радиус капилляра на уровне мениска металла, $P$ — давление в сантиметр[...] отсчитываемое по манометру, $d$ — плотность манометрической жидкости, $\Delta h$ — р[...]ность уровней эвтектики в правом и левом коленах прибора, $d_0$ — плотность эвтекти[...] $\sigma_0$ — поверхностное натяжение на границе металл — эвтектика в правом (широк[...] колене прибора, $R$ — радиус кривизны в верхней части мениска металла в том [...] колене прибора.

Сделаем несколько замечаний по поводу величин $\sigma_0$ и $R$. Поверхностное [...]тяжение $\sigma_0$, в отличие от σ, будет постоянным, так как мениск металла в указ[...]ном колене не подвергается поляризации, и численно равным поверхностному на[...]жению на границе металл—эвтектика в отсутствие внешней поляризации.

Радиус кривизны мениска $R$ может быть принят равным радиусу трубки тол[...] в том случае, если последний весьма мал. Радиусы широкого колена в приборах, [...]торые использовались нами в работе, были равны 3—4 *мм*. Поэтому было бы ошиб[...]ным считать радиус трубки равным радиусу кривизны мениска. Последний рассчи[...]вался нами по таблицам Башфорта и Адамса, приведенным в [10].

Наблюдение за перемещением менисков металла производилось при помощи ка[...]тометра. Поляризация мениска осуществлялась скачкообразно через 0,1 V. В п[...] электрометра для контроля силы тока включался миллиамперметр. Его показа[...] никогда не превышали 0,1 mA. Это значит, что омическое падение напряжения в р[...]творе мало, и поэтому им можно пренебречь. В каждом опыте снимались 6—8 эл[...]трокапиллярных кривых, которые, как правило, хорошо совпадали. По оконча[...] измерений при помощи катетометра фиксировалось положение мениска металл[...]

пилляре и уровни эвтектики в обоих коленах прибора. Прибор извлекался из печи охлаждался, после чего капилляр в месте нахождения мениска надрезался и разламывался, и радиус его измерялся на универсальном измерительном микроскопе с точностью до 1 μ. Затем прибор разбивался и застывший металл анализировался.

Плотность расплавленной эвтектики не определялась, так как данные о ней имеются в литературе [11]. В качестве манометрической жидкости использовался дибутилфталат с плотностью 1,045 $г/см^3$ при 20°.

Методика измерения поверхностного натяжения сплавов. Исследования показывают, что для измерения поверхностного натяжения жидких металлов и металлических сплавов наиболее пригодным и надежным является метод максимального давления [3,10]. В настоящей работе применялся метод максимального давления в капле. В качестве прибора использовался так называемый гравитационный прибор конструкции П. П. Пугачевича. Прибор и способ определения поверхностного натяжения при помощи его описаны в работах [12, 13]. К прибору припаивался сосуд, в который загружался исследуемый металл. Прибор устанавливался во вращающейся печи и подвергался при непрерывной откачке диффузионными насосами длительной термовакуумной обработке, причем температура печи постепенно доводилась до 450° С. Затем на сосуд с исследуемым металлом надевалась небольшая печь, при помощи которой металл расплавлялся. Расплавившийся металл через капилляры медленно перетекал в прибор, а сосуд отпаивался от прибора. После этого прибор с расплавленным металлом откачивался еще 8—10 час. Затем он отпаивался от вакуумной установки и устанавливался против окошек вращающейся печи, а печь сверху закрывалась крышкой, имеющей хорошую тепловую изоляцию. Измерения высоты столба металла, необходимого для выдавливания капли металла из капилляра, производились многократно и для расчетов поверхностного натяжения использовались средние величины. Поверхностное натяжение рассчитывалось по формуле Кантора—Шредингера:

$$\sigma = {}^1/_2\, grdh_m \left[1 - ({}^2/_3)\,(r/h_m) - ({}^1/_6)\,(r^2/h^2{}_m)\right], \qquad (2)$$

где $d$ — плотность металла, $r$ — радиус капилляра, $g$ — ускорение силы тяжести, $h_m$ — высота столба металла, соответствующая моменту выдавливания капли металла из капилляра.

Высота столба металла определялась при помощи катетометра с точностью до 0,05 $мм$, радиус капилляра измерялся на универсальном измерительном микроскопе с точностью до 1 μ перед впаиванием капилляра в прибор. Плотность металла определялась пикнометрически.

После опыта металл переводился в сосуд для сбора металла, припаянный к прибору, прибор извлекался из печи и охлаждался. Сосуд с металлом отрезался, металл подвергался химическому анализу, а прибор подготовлялся к следующему опыту. Вся серия измерений поверхностного натяжения проведена на одном приборе.

Методика определения плотности металлов и сплавов*. Для определения плотности исследуемых металлов и сплавов использовался прибор, изображенный на рис. 2. Прибор из молибденового стекла состоит из сосуда *1* (около 4 $см^3$) и разделенной метками на части цилиндрической трубки *2*, к которой в верхней части припаяны сосуды *3* и *4*. Объем сосуда *1* до первой от низа метки и объем цилиндрической трубки между метками тщательно определялись при 20° С путем взвешивания ртути, необходимой для заполнения сосуда до первой метки, второй и т. д. Расстояние между метками измерялось катетометром. Для определения плотности металла прибор устанавливался во вращающейся печи так, что сосуд *4* и трубка *5* оставались поверх печи. В *4* вводилось такое количество металла, чтобы он в жидком состоянии заполнил сосуд *1* и цилиндрическую трубку примерно до половины; сосуд *4* запаивался, а прибор посредством трубки *5* припаивался к вакуумной установке.

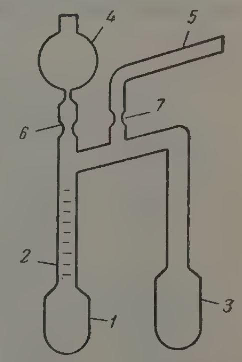


Рис. 2. Прибор для определения плотности жидких металлов

При достижении давления в приборе порядка $10^{-5}$ $мм$ рт. ст. включался нагрев печи, и прибор подвергался термовакуумной обработке. Затем на *4* надевалась маленькая печь, сплав постепенно расплавлялся и перетекал в прибор, фильтруясь в капиллярах от механических загрязнений. Сосуд *4* отпаивался по перетяжке *6*, а прибор с металлом откачивался еще длительное время. По окончании откачки прибор по перетяжке *7* отпаивался от вакуумной установки и устанавливался против окошек вращающейся печи. Когда в печи достигалась необходимая температура, при помощи катетометра определялся уровень металла в трубке *2*. Затем печь поворачивалась на угол, больший 90°, металл перетекал в сосуд *3*, прибор извлекался из печи

* Определения плотности сплавов проведены одним из авторов совместно с М. Ягофаровой.

и охлаждался. Сосуд *3* осторожно разбивался и металл, содержавшийся в нем, в шивался и подвергался химическому анализу. По весу и объему металла рассч валась его плотность. При определениях объема металла учитывалось измене объема прибора при его нагревании, причем коэффициент объемного расшире стекла был принят $150 \cdot 10^{-7}$ град.$^{-1}$ [14].

Исследования электрокапиллярных явлений, поверхностного натяжения и п ности сплавов проведены при 450° С.

## Обсуждение результатов

Результаты исследования электрокапиллярных явлений представле в табл. 1.

Значения поверхностного натяжения сплавов в вакууме приведе в табл. 2 и на рис. 3 (кривая *1*).

Таблица

| Потенциал, V | Поверхностное натяжение, *дин/см* — Состав сплавов (ат. % Cd в сплаве Cd — Bi): 0,0 | 18,9 | 40 | 54,7 | 69,4 | 90 | 95 | 100 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,3 | 316 | | | | | | | |
| 0,2 | 324 | | | | | | | |
| 0,1 | 338 | 347 | 352 | 361 | | | | |
| 0,0 | 347 | 354 | 358 | 369 | 390 | 421 | 452 | 504 |
| —0,1 | 352 | 359 | 363 | 374 | 398 | 430 | 467 | 522 |
| —0,2 | 354 | 362 | 366 | 376 | 402 | 438 | 479 | 542 |
| —0,3 | 352 | 360 | 366 | 376 | 404 | 440 | 485 | 555 |
| —0,4 | 348 | 356 | 362 | 373 | 402 | 440 | 488 | 564 |
| —0,5 | 339 | 350 | 354 | 367 | 397 | 438 | 483 | 570 |
| —0,6 | 335 | 344 | 347 | 360 | 390 | 433 | 476 | 577 |
| —0,7 | 316 | 330 | 338 | 352 | 380 | 419 | 462 | 577 |
| —0,8 | 304 | 322 | 328 | 342 | 372 | 405 | 453 | 572 |
| —0,9 | 291 | 310 | 316 | | 358 | 389 | 436 | 564 |
| —1,0 | 277 | | | | 345 | 372 | 417 | 552 |
| —1,1 | | | | | | | | 537 |

Рассмотрим полученные результаты в интересующих нас отношения

Состав сплава и потенциал максимума эле трокапиллярной кривой. Зависимость потенциала максим ма электрокапиллярных кривых от состава сплава представлена на рис.

Таблица 2

| Состав сплавов, ат. % Cd | Плотность, *г/см*³ | Поверхностное натяжение, *дин/см* |
|---|---|---|
| 0,0 | 9,841 | 382 |
| 8,44 | 9,663 | 386 |
| 17,47 | 9,490 | 382 |
| 40,58 | 9,042 | 384 |
| 54,71 | 8,766 | 395 |
| 69,37 | 8,467 | 413 |
| 86,67 | 8,132 | 445 |
| 95,44 | 7,971 | 510 |
| 98,98 | 7,900 | 580 |
| 100 | 7,890 | 599 |

Из этого рисунка видно, что добав висмута к кадмию приводит к р кому смещению потенциала максим ма электрокапиллярной кривой в п ложительную сторону. При дальне шем увеличении содержания висму в сплаве смещение потенциала ма симума становится все меньшим, сплавы, содержащие 50 и более ат. Bi, имеют потенциал максиму электрокапиллярной кривой, пра тически совпадающий с таковым д чистого висмута. Этот результат я ляется убедительным подтверждени предположения А. Н. Фрумкина том, что потенциал максимума элек рокапиллярной кривой определяется составом поверхностного сл сплава [2]. Действительно, из изотермы поверхностного натяжения, строенной по точкам максимумов электрокапиллярных кривых (рис. кривая *2*) видно, что висмут является веществом, сильно поверхност активным по отношению к кадмию. Поэтому даже небольшие добав висмута приводят к резкому обогащению им поверхностного слоя, ч

ою очередь, и вызывает значительное смещение потенциала максиму- электрокапиллярных кривых. Сказанное подтверждается расчетами рбции висмута ($\Gamma_{Bi}$) в поверхностном слое сплава, результаты кото- представлены на рис. 5. Необходимые для этих расчетов активности взяты из работы А. В. Никольской и Я. И. Герасимова [15], а гибб-

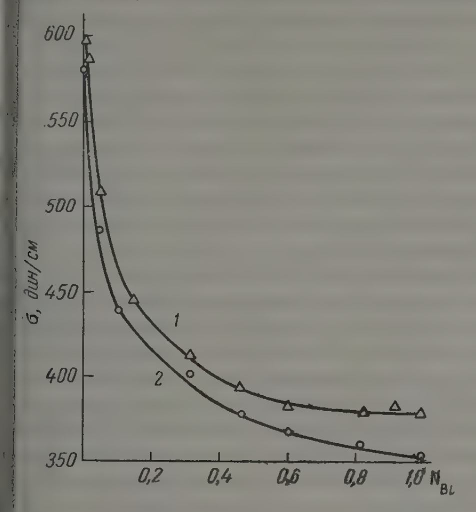



Рис. 3. Изотермы поверхностного натяжения сплавов Cd-Bi: *1* — в вакууме; *2* — на границе с расплавленной эвтектикой в максимумах электрокапиллярных кривых

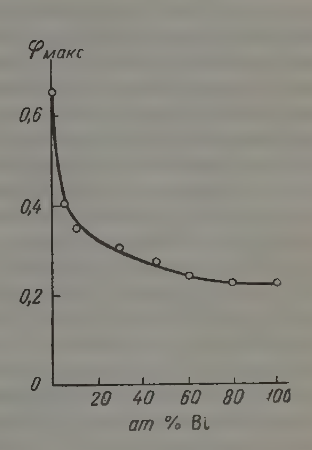



Рис. 4. Зависимость потенциала максимума электрокапиллярной кривой от состава сплава

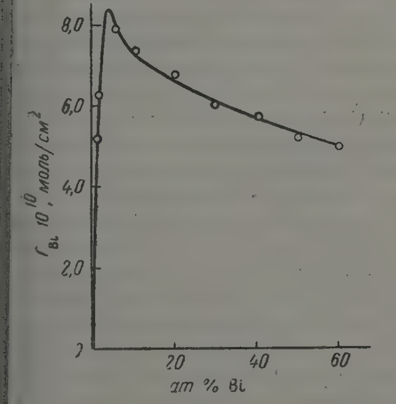



Рис. 5. Адсорбция $\Gamma_{Bi}$ в поверхностном слое сплава

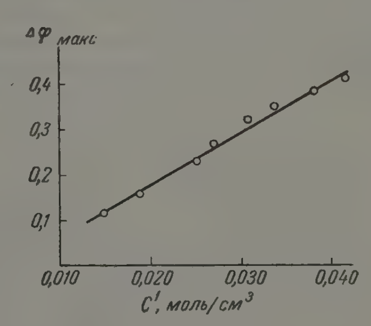



Рис. 6. Зависимость сдвига потенциала максимума электрокапиллярной кривой от концентрации Bi в поверхностном слое

за поверхность раздела выбрана в предположении $\Gamma_{Cd} = 0$. Если при- ть толщину поверхностного слоя равной диаметру атома висмута — 4 Å [16], то, пользуясь известным соотношением $\Gamma_{Bi} = (c' - c)\delta$, где — поверхностная, $c$ — объемная концентрация висмута в *моль/см*$^3$ и — толщина поверхностного слоя, можно рассчитать поверхностную концентрацию $c'$ и найти связь между смещением потенциалов максимумов ектрокапиллярных кривых $\Delta\varphi_{макс}$ и составом поверхностного слоя спла- $c'$. Результаты этих расчетов изображены на рис. 6. Как видно из

рисунка $\Delta\varphi_{макс}$ приблизительно линейно возрастает при увеличении верхностной концентрации висмута. Как показывают расчеты, в спла содержащих 50 ат.% Bi и более, поверхностный слой близок по сост к чистому висмуту. Понятно, что и потенциал максимума электрокап лярных кривых практически совпадает с таковыми для чистого висм

Поверхностное натяжение сплавов в вакуу и состав сплавов. Из изотермы поверхностного натяжения сп вов в вакууме (кривая 1, рис. 3) видно, что добавка Bi к Cd привод падению поверхностного натяжения сплава сначала очень резкому, а тем все более слабому. Поверхностное натяжение сплавов, богатых мутом, мало изменяется с составом. Это значит, что висмут является отношению к кадмию типичным поверхностно-активным веществом. скольку вопрос о критерии поверхностной активности для металлов нельзя считать окончательно решенным, рассмотрим полученные рез таты в указанном отношении более подробно.

Согласно теории обобщенных моментов В. К. Семенченко, повер стная активность определяется разностью обобщенных моментов * ме ла-растворителя и добавки. Чем больше эта разность, тем выше повер стная активность добавленного металла. Обобщенный момент Cd ра 9,25 · $10^{-2}$ CGSE. Расчет обобщенного момента Bi по заряду иона и радиусу дает величину ~13 · $10^{-2}$ CGSE, противоречащую результа экспериментальных исследований. Поэтому И. П. Алтынов [17] на о вании исследований поверхностного натяжения сплавов висмута с кал и натрием рассчитал эффективный обобщенный момент висмута. Он о зался равным 7,1 · $10^{-2}$ CGSE. Если принять во внимание эту величи то разность обобщенных моментов кадмия и висмута будет равна 2, · $10^{-2}$ CGSE, и висмут, в соответствии с теорией обобщенных момен должен быть поверхностно-активным по отношению к кадмию, что п тверждается и результатами наших измерений. Отметим, далее, чт олово, как это показано в работе [18], понижает поверхностное натя ние кадмия, правда, значительно слабее, чем висмут. Между тем на ос вании теории обобщенных моментов следовало бы ожидать в этом слу повышения поверхностного натяжения, поскольку обобщенный мом Sn (9,5 · $10^{-2}$ CGSE) больше обобщенного момента Cd (9,25 · $10^{-2}$ CGSE) Однако поведение Bi и Sn как поверхностно-активных веществ по от шению к кадмию, а также значительно большую поверхностную акт ность Bi, чем Sn, легко объяснить, если учесть, что оба металла имеют лее низкое, чем Cd, поверхностное натяжение, причем поверхност натяжение Bi (382 *дин/см*) в свою очередь гораздо ниже поверхностн натяжения Sn (530 *дин/см*). Действительно, замена в поверхностном с частиц компонента с высоким поверхностным натяжением частиц компонента с меньшим поверхностным натяжением сопровождается па нием свободной поверхностной энергии и поэтому должна происход самопроизвольно. Очевидно, что, чем ниже поверхностное натяже растворенного вещества, тем больше падение свободной поверхност энергии в указанном процессе, тем больше степень обогащения повер стного слоя частицами растворенного вещества. Впрочем, для идеаль растворов сказанное прямо следует из уравнения Шишковского—Жу вицкого [5]:

$$\sigma = \sigma_2 - n_{01}RT \ln [1 + (e^{(\sigma_2 - \sigma_1)/n_{01}RT} - 1) N_1],$$

---

* Обобщенным моментом $m$ называется отношение заряда иона $ze$ к ради иона $r$, т. е. $m = ze/r$.

** В работе [18] значение обобщенного момента Sn (6,63 · $10^{-2}$ CGSE) взят более ранних работ В. К. Семенченко [4] и поэтому отмечено соответствие теории о щенных моментов экспериментальным результатам. Как видно из текста настоя работы, этого в действительности нет.

$\sigma$, $\sigma_2$ и $\sigma_1$ — поверхностные натяжения раствора, второго и первого
понентов, $n_{01}$ — число молей на 1 $см^2$ поверхностного слоя, $N_1$ —
ьная доля первого компонента в растворе.

Справедливость сказанного подтверждается теперь уже довольно многочисленными результатами исследований поверхностного натяжения йных металлических сплавов, приведенными в монографии В. К. Сечченко [3]. Например, в двойных сплавах Cu-Ag, Cu-Sn, Cu- Cd-Sb, Pb-Sb, Zn-Sb, Zn-Sn, Sn-Bi, Sn-Pb, Bi-Na, Bi-K, компенты, указанные вторыми, имеют более низкое, чем первые, поихностное натяжение и при добавлении к первым действительно ижают их поверхностное натяжение. Конечно, рассматривая взаим- влияние металлов на поверхностное натяжение друг друга, нельзя орировать величину их взаимодействия друг с другом, выражаемую ргией смешения. Можно предполагать, что влияние указанного фака будет наиболее отчетливо проявляться в системах, компоненты коых имеют близкие значения поверхностного натяжения. В этом слу можно ожидать появления экстремумов на изотермах поверхностро натяжения.

Как показали упомянутые выше измерения А. В. Никольской и Я. И. расимова [15], рассматриваемый сплав Bi-Cd обнаруживает лишь значительные отклонения от закона Рауля. Поэтому для количественго расчета изотермы поверхностного натяжения можно воспользоваться авнениями, выведенными А. А. Жуховицким для идеальных растворов . В предположении идеальности как раствора, так и поверхностного оя, поверхностное натяжение определяется соотношениями:

$$\sigma = \sigma_1 + n_{01}RT \ln \frac{x_1}{N_1} \text{ и } \frac{x_1}{N_1} = \left(\frac{1 - x_1}{1 - N_1}\right)^{\gamma} e^{(\sigma_2 - \sigma_1)/n_{01}RT}, \qquad (4)$$

е $x_1$ — мольная доля первого компонента (Bi) в поверхностном слое, — коэффициент вытеснения, равный отношению парциальных площай молекул первого и второго компонентов в поверхностном слое. Друе обозначения объяснены выше [см. (3)]. Если положить $\gamma = 1$, уравнее (4) переходит в (3).

Величины парциальных площадей молекул в поверхностном слое и рассчитаны по значениям плотности металлов при $t = 450°$ С. Найдено я $n_{01}$ — $1{,}66 \cdot 10^{-9}$ $моль/см^2$, а для —1,25. Результаты расчетов порхностного натяжения приведены табл. 3.

Таблица 3

| $N_{Bi}$ | $\sigma_{оп}$ | $\sigma_{расч}$ | $\sigma_{оп} - \sigma_{расч}$ | $\frac{\sigma_{оп} - \sigma_{расч}}{\sigma_{оп}} \times 100$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 599 | | | |
| 0,1333 | 445 | 520 | —75 | —16,5 |
| 0,3063 | 413 | 471 | —58 | —14,0 |
| 0,4529 | 395 | 435 | —40 | —10,0 |
| 0,5942 | 384 | 424 | —40 | —10,5 |
| 0,8253 | 382 | 397 | —15 | —4,0 |
| 1,00 | 382 | — | — | — |

Как видно из таблицы, расхожде- ие опытных и рассчитанных величин оверхностного натяжения весьма ачительно. Расчет в предположении = 1 дает, естественно, еще худшие езультаты. Возможными причинами их несоответствий являются: 1) ежатомные взаимодействия, привоящие к упорядоченному расположению ближайших атомов иного типа, м в чистых компонентах. Вероятость такого упорядочения отмечается работе [15]. 2) Различие расстояний между атомами в поверхностном ое, с одной стороны, и в глубине сплава, с другой. Если предположить, о размер атомов Bi в поверхностном слое несколько больше, чем в глуине сплава, то это приведет к уменьшению $n_{01}$, возрастанию $\gamma$ и значиьно лучшему совпадению опытных результатов с расчетами. Такое редположение находится в соответствии с упомянутыми выше расчета- И. П. Алтынова [17].

О связи между поверхностными натяжения сплавов в вакууме и на границе с электролит На рис. 3 изотерма поверхностного натяжения сплавов в вакууме (кр вая *1*) сопоставлена с изотермой поверхностного натяжения сплавов границе с электролитом — расплавленной эвтектикой LiCl — KCl (кр вая *2*). Для построения последней взяты поверхностные натяжения максимумах электрокапиллярных кривых, т. е. для незаряженной п верхности металла. Из рисунка видно,что изотермы являются идент ными. Поскольку состав поверхностного слоя определяется изменени поверхностного натяжения с составом сплава, сходство изотерм указ вает на то, что состав поверхностного слоя на обеих границах разде примерно одинаков. Это значит, что контакт сплава с электролитом оказывает существенного влияния на структуру поверхностного сл сплава. Аналогичная связь между изотермами поверхностного натяжен сплавов в вакууме и на границе с электролитами была установлена д систем Cd — Sn [18] и Hg — Tl [19]. Конечно, указанное соответств между изотермами получается тогда, когда изотерма поверхностного н тяжения сплава на границе с электролитом отвечает незаряженной п верхности металла. Появление свободного заряда на поверхности мета ла оказывает влияние на адсорбцию компонентов в поверхностном сл и идентичность хода изотерм может быть нарушена.

В заключение варажаем глубокую благодарность акад. А. Н. Фру кину за постоянное внимание к работе и ценные замечания.

## Выводы

1. Изучены электрокапиллярные явления на сплавах Cd-Bi и повер ностное натяжение этих сплавов в вакууме при температуре 450° С. П исследовании электрокапиллярных явлений в качестве электролита испол зовалась расплавленная смесь LiCl — KCl эвтектического состава.

2. Показано, что увеличение концентрации висмута в сплаве привод к снижению поверхностного натяжения сплава как на границе с элект литом, так и в вакууме, причем наиболее резкое снижение поверхностн натяжения наблюдается в области небольших концентраций висмута сплаве. В этой же области потенциал максимума электрокапиллярн кривых сильно смещается в противоположную сторону.

3. Произведены расчеты адсорбции $\Gamma_{Bi}$ на границе раздела сплав электролит при потенциалах максимумов электрокапиллярных крив и показано, что сдвиг потенциала максимума электрокапиллярных к вых связан линейно с поверхностной концентрацией $c'_{Bi}$.

4. Результаты измерений поверхностного натяжения сплавов в ваку ме рассмотрены в связи с существующими теориями поверхностного тяжения бинарных систем. Произведены расчеты изотермы поверхно ного натяжения по формулам А. А. Жуховицкого. Отмечено значите ное расхождение между экспериментом и расчетом,указываются возможн причины этого расхождения.

5. Показано, что изотермы поверхностного натяжения сплавов в кууме и на границе с электролитом (в максимумах электрокапиллярн кривых) являются очень сходными, что свидетельствует о примерно о наковом составе поверхностных слоев сплавов на обеих границах разде

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького
Свердловск

Поступила
2.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Карпачев и А. Г. Стромберг, Ж. физ. химии, 7, 755, 1936; 739, 1937; 13, 1831, 1939.
2. А. Фрумкин и А. Городецкая, Z. phys. Chem., A 136, 451, 19
3. В. К. Семенченко, Поверхностные явления в металлах и сплав ГИТТЛ, Москва, 1957.

В. К. Семенченко, Успехи химии, 3, 710, 1934; Ж. физ. химии, 7, 501, 1936.
А. А. Жуховицкий, Ж. физ. химии, 18, 214; 1944; 19, 337, 1945.
J. W. Belton and M. G. Evans, Trans. Faraday Soc., 41, 1, 1945.
E. A. Guggenheim. Tran. Faraday Soc., 41, 150, 1945.
Б. Я. Пинес, Ж. техн. физики, 12, 1908, 1952.
А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
Н. К. Адам, Физика и химия поверхностай, ОГИЗ, Гостехиздат, 1947.
А. Стромберг и Т. Чукина, Ж. физ. химии, 18, 234, 1944.
П. П. Пугачевич и В. А. Константинов, Докл. АН СССР, 57, 797, 1947.
П. П. Пугачевич, Ж. физ. химии, 28, 1365, 1951.
С. Ф. Веселовский, Стеклодувное дело, Изд-во АН СССР, 1952.
А. В. Никольская и Я. И. Герасимов, Ж. физ. химии, 28, 713, 1954.
Б. В. Некрасов, Курс общей химии, Госхимиздат, Москва, 1952, стр. 625.
Л. Л. Кунин, Поверхностные явления в металлах, Металлургиздат, Москва, 1955, стр. 160
В. А. Кузнецов, В. П. Кочергин, М. В. Тищенко и Е. Г. Поздньшева, Докл. АН СССР, 92, 1197, 1953.
В. А. Кузнецов, В. В. Ашпур и Г. С. Порошина, Докл. АН СССР, 101, 301, 1955.

---

## INVESTIGATION OF THE ELECTROCAPILLARY PHENOMENA IN BISMUTH — CADMIUM ALLOYS AND OF THE SURFACE TENSION OF THE ALLOYS IN VACUUM

*V. A. Kuznetsov, T. D. Dyakova* and *V. P. Mal'tseva (Moscow)*

Summary

A study has been made of the electrocapillary phenomena in Cd — Bi alloys and the surface tension of these alloys in vacuum at 450° C.

Increase in concentration of bismuth in the alloy has been shown to lower the sur-e tension of the latter both at the electrolyte interface, as well as in vacuum, the most stic fall in the surface tension being observed for small concentrations of bismuth in alloy. In this region the potential maxima of the electrocapillary curves shift to the itive.

Calculations have been made of the adsorption $\Gamma_{Bi}$ at the alloy-electrolyte inter-e at the potential maxima of the electrocapillary curves and it has been shown that shift of the maximum is linearly related to the surface concentrations of bismuth.

Results of the surface tension measurements of the alloys in vacuum have been exa-ned in the light of the existing theories of the surface tension of binary mixtures. The face tension isotherms have been calculated according to the Zhukhovitskiĭ formulas. nsiderable divergence between experiment and the calculations has been noted, the ssible reasons for the divergence being indicated.

It has been shown that the surface tension isotherms of the alloys in vacuum and at electrolyte interface (at the electrocapillary curve maxima) are identical, bearing tness to the existence of approximately the same composition of surface layers of the oys at both sides of the interface.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959

# ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ОКИСЛЕНИЯ И ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА МЕДИ ОТ pH РАСТВОРОВ

*Л. К. Лепинь и В. М. Кадек*

При взаимодействии меди с водными растворами электролитов в ат сфере воздуха наиболее эффективно протекающей катодной реакцие начале процесса является, как это признано, реакция ионизации кис рода. Поскольку с изменением pH изменяется растворимость кислоро а также и сама кинетика его ионизации, можно было бы ожидать опре ленного влияния концентрации водородных ионов на скорость окис ния и потенциал меди в водных растворах.

Однако следует иметь в виду, как и в случае процессов коррозии таллов, идущих с водородной деполяризацией, что различия в pH раство вызывают различия в составе и свойствах образующихся продуктов ок ления металла, и кинетика процесса окисления оказывается зависи не только от растворимости кислорода, но и, в еще большей степени, растворимости в воде продуктов окисления. Выделение мало раство мых продуктов реакции резко сказывается на скорости окисления, зывая ее уменьшение иногда вплоть до полной пассивации поверхно металла. Отсюда следует, что ионы водорода могут влиять на коррози ное и электрохимическое поведение меди в основном через влияние на процессы, протекающие параллельно или вслед за процессами ок ления.

Так как состав продуктов окисления зависит от состава электроли а отложение на поверхности меди нерастворимых осадков влечет за со возникновение электродов второго рода (как это уже неоднократно от чалось в литературе), то как скорость окисления, так и потенциал ме должны зависеть также и от концентрации (активности) анионов элект лита.

В литературе более детальные описания изменений электродного потенциала м в зависимости от pH относятся, главным образом, к растворам, содержащим ионы хло Впервые подробно описавшие эти изменения Гетти и Спунер [1] частично изучали та и поведение меди в растворах серной кислоты. Из результатов работ этих авторов текает, что анионы кислот оказывают более резкое влияние, чем ионы водорода. торы считают, что в растворах, содержащих ионы хлора, потенциал меди в зависи сти от pH раствора определяется или концентрацией ионов хлора, или концентрац $OH^-$-ионов. Кривая зависимости потенциала от pH по [1] выражается кривой, лучаемой наложением двух кривых: зависимости потенциала электрода Cu|CuCl| и потенциала электрода $Cu|Cu_2O|OH^-$ от концентрации соответствующего анио В растворах же, содержащих $SO_4^{--}$-ионы, по [1] электродный потенциал меди прак чески не меняется при изменении pH от 1 до 10.

Г. В. Акимов и В. П. Батраков [2], а также Г. В. Акимов и И. Л. Розенфельд изучая коррозионное и электрохимическое поведение меди в растворах, содержащ ионы хлора, пришли в основном к тем же выводам.

Однако при взаимодействии меди с достаточно концентрированными раствора соляной кислоты вряд ли можно говорить о возникновении электрода Cu|CuCl|C На поверхности меди в этих растворах, как и в объеме жидкости, длительное вре никаких нерастворимых осадков не обнаруживается, вплоть до концентрации, р ной 0,01 *N*. Как установил Кац [4], И. Л. Розенфельд [3], что подтверждается та и нашими опытами [5] по окислению меди в 2,0; 1,0; 0,1 и 0,01 *N* растворах HCl, с рость коррозии со временем не принимает постоянного значения, но, наоборот, уве чивается, а электродный потенциал непрерывно сдвигается в положительную сторо и стационарное состояние электрода не наступает. Ускорение процесса окислен

...и вызывается сменой кислородной деполяризации на деполяризацию ионами $Cu^{2+}$, ...центрация которых в растворе растет со временем [5].

В области же щелочных растворов при коррозии в них меди в присутствии воз...а более вероятно образование электродов второго рода с осадками, заключающими ...воем составе ионы карбоната [6], при достаточной растворимости углекислого га...в растворе, а не закисно- или окисномедных электродов.

Как показали работы Л. К. Лепинь с сотрудниками [7] на примере окисления ...леза в водных растворах, системы: металл, продукты его окисления, раствор и на...ящийся над раствором газ ($O_2$, $CO_2$), можно рассматривать как смеси со значитель... буферной емкостью. Вызываемые процессом окисления металла изменения pH ...творов заканчиваются, в конце концов, стабилизацией pH на определенном зна...нии ($pH_S$), характерном для данной смеси веществ, в результате чего стабилизуется ...определенном значении и скорость коррозии, независимо от начальных значений ... ($pH_0$) в довольно широком их диапазоне. Как установлено нашими работами, ...енения pH растворов и его стабилизация со временем на определенном значении ... имеет место и при окислении меди в водных растворах.

Учитывая все вышесказанное, мы сочли небезынтересным более детально изу...ть вопрос о зависимости электродных потенциалов и скорости коррозии меди от pH ...ды. Для этой цели были взяты растворы NaCl и $NaSO_4$ (0,01 $N$) в смеси с соответ...ующими кислотами (соляной или серной) или едкой щелочью (NaOH), а также ...слоты и щелочь в чистом виде. В ходе исследований измерялись изменения потен...ала металла $E$, скорости коррозии $v$, pH растворов и суммарной концентрации $c_{Cu}$ ...бственных ионов металла, появляющихся в растворах $[Cu^+ + Cu^{2+}]$. Знание послед...й позволяло рассчитать теоретические значения потенциалов некоторых из возмож...х в данной системе электродных процессов ($Cu + Cl^- \rightleftarrows CuCl + e$, $Cu \rightleftarrows Cu^+ + e$, ...$\rightleftarrows Cu^{2+} + 2e$, $Cu + OH^- \rightleftarrows CuOH + e$) и сравнить с наблюдаемыми на опыте. Примененная методика измерений описана в статье [8]. Методика исследования, при ...торой получаемые результаты сначала представлялись в форме графиков зависимо...и потенциала и скорости окисления от времени, позволяла проследить установление ...ационарного состояния. Для составления графиков потенциал — $pH_0$ и скорость ...исления — $pH_0$ по возможности были взяты установившиеся значения соответствую...их величин. Эти результаты, представленные в настоящей работе, отличаются от ...зультатов работ предыдущих авторов, где ...льшею частью потенциалы и скорости от...сятся к нестационарному процессу.

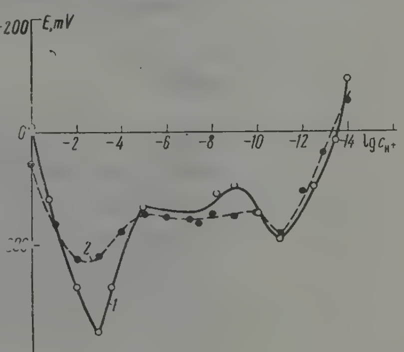



Рис. 1. Зависимость электродного потенциала меди от начального pH ($pH_0$) раствора через 3 часа после погружения медного электрода в растворы, содержащие ионы хлора: *1* — данные настоящей работы; *2* — данные И. Л. Розенфельда

На рис. 1 представлены для срав...ения данные И. Л. Розенфельда и ...анные, полученные в настоящей ра...оте, для одних и тех же промежут...ов времени измерения (3 часа). Как ...идно из рисунка, результаты, полу...енные нами через 3 часа после погру...жения меди в раствор, довольно хо...ошо совпадают с данными работ ...Л. Розенфельда. То же относится ... к скорости окисления. В работах ... Я. Шаталова [9] для изучения за...исимости потенциала меди от pH ...зяты слишком сложные буферные ...меси, поэтому полученные резуль...аты трудно сравнивать с нашими.

Полученные результаты представ...ены в графической форме на рис. 2 ... 3, где кроме экспериментально из...еренных кривых зависимости $E$, $v$, ...$_u$ и $pH_s$ от $pH_0$ (после 120 час. пребывания металла в растворе) даны ...акже кривые теоретически рассчитанных потенциалов электродов $Cu|Cu^+$, ...$u|Cu^{2+}$, $Cu|CuCl|Cl^-$ и $Cu|Cu_2O|OH^-$ для найденной концентрации со...тветствующих ионов в растворе (после 120 час. при данном $pH_0$ раствора).

Теоретические значения потенциалов мы рассчитывали, исходя из ...ледующих значений постоянных величин:

$$E^0_{Cu/Cu^+} = 0{,}522V; \quad E^0_{Cu/Cu^{2+}} = 0{,}345V;$$
$$[Cu^+][OH^-] = 1{,}2 \cdot 10^{-15}; \quad [Cu^+][Cl^-] = 1{,}87 \cdot 10^{-7}.$$

При расчетах сделаны следующие допущения: 1) вся медь находитс[illegible] растворе либо в виде иона $Cu^{+}$, либо в виде иона $Cu^{2+}$; 2) образующи[illegible] осадки заключают вещество лишь одного определенного состава (C[illegible] или CuOH); 3) концентрация ионов хлора в растворе со временем не меняется. Кроме того, во всех расчетах вводились значения концент[illegible]ций, а не активностей соответствующих ионов. В действительности п[illegible] окислении меди в атмосфере воздуха в растворах присутствуют как од[illegible]

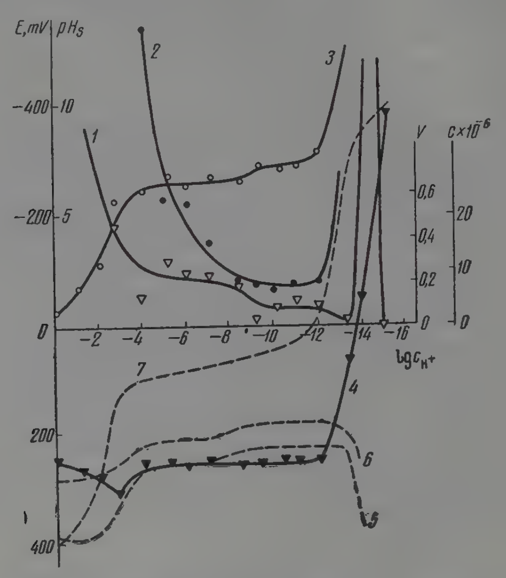



Рис. 2. Зависимость электродного потенциала и скорости окисления меди от $pH_0$ среды в растворах, содержащих сульфат-ионы: *1* — скорость окисления в *мг/дм²час*; *2* — концентрация ионов меди в *моль/л*; *3* — pH через 120 час. коррозии; *4* — экспериментальное значение потенциала; *5* — теоретическое значение потенциала $Cu|Cu^{+}$; *6* — то же для потенциала $Cu|Cu^{2+}$; *7* — теоретическое значение потенциала электрода $Cu|Cu_2O|OH^{-}$ для pH, устанавливающегося в растворе

валентные, так и двухвалентные ионы меди, между которыми долж[illegible] устанавливаться равновесие $Cu^{0}+Cu^{2+}\rightleftarrows 2Cu^{+}$. Кроме того, в процес[illegible] коррозии образуются продукты сложного состава, произведение раст[illegible]римости которых неизвестно (основные хлориды, основные карбонать[illegible] другие), а не один какой-либо определенный продукт (CuCl или CuO[illegible]

Однако вследствие того, что в формулу Нернста входит логарифм к[illegible]центрации, а не концентрация, изменение произведения растворимос[illegible] даже в 1000 раз даст довольно незначительное изменение потенциа[illegible] Несмотря на указанные недочеты проведенных расчетов, они тем не [illegible]нее, на наш взгляд, представляют определенный интерес.

Как видно из представленных экспериментальных данных, все пол[illegible]ченные кривые грубо можно разделить на три области: 1) при $pH_0 < 2$( [illegible] 2) от $pH_0 = 3$ до $pH_0 = 11(12)$ и 3) при $pH_0 > 12$. Более тонкое рассмот[illegible]ние и сопоставление всех кривых, данных на рисунках, позволяет ср[illegible]нюю область разделить еще на две части: от $pH_0 = 3$ до $pH_0 = 7$ и [illegible] $pH_0 = 7$ до $pH_0 = 12$.

В области низких значений pH, как уже отмечалось выше, стационар-
состояние не устанавливается, и в последующее время (свыше 120 час.)
дует ожидать дальнейшей деформации всех кривых. По сути дела эта
ть кривых не может сопоставляться с остальными, относящимися к
новившемуся (стационарному) состоянию. Однако все же можно
етить несомненное значительное влияние как ионов водорода, так
ионов электролита.

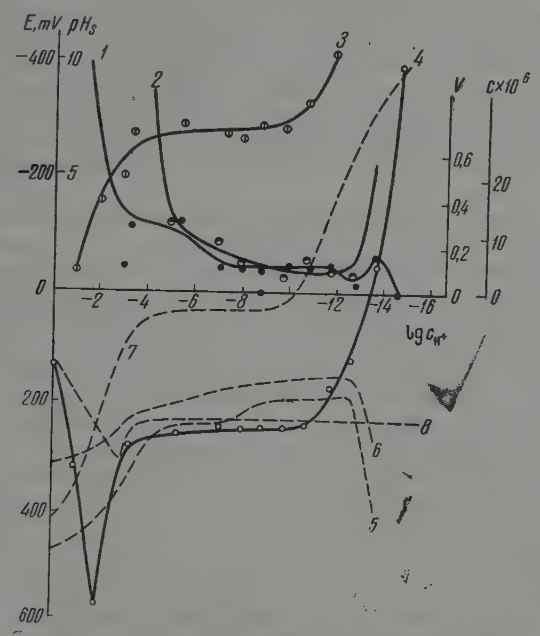



Рис. 3. Зависимость электродного потенциала и скорости окисления меди от $pH_0$ среды в растворах, содержащих хлор-ионы: *1* — скорость окисления в *мг/дм² час*; *2* — концентрация ионов меди в *моль/л*; *3* — pH через 120 час. коррозии; *4* — экспериментальное значение потенциала; *5* — теоретическое значение потенциала $Cu|Cu^+$; *6* — то же для потенциала $Cu|Cu^{2+}$; *7* — теоретическое значение потенциала $Cu|Cu_2O|OH^-$ для pH, устанавливающегося в растворе; *8* — теоретическое значение потенциала $Cu|CuCl|Cl^-$ для данной концентрации иона хлора

В растворах, содержащих сульфатион, зависимость потенциала от $pH_0$
ажается лишь незначительным сдвигом в положительную сторону
одновременном незначительном уменьшении скорости коррозии.
периментально измеренное значение *E* близко к потенциалу элект-
а $Cu|Cu^{2+}$. Концентрация ионов меди в растворах (суммарная) со-
вляет от 7,3 до $4{,}5 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*; pH раствора непрерывно растет.
В растворах соляной кислоты в этом интервале $pH_0$ сдвиг потенциала
оложительную сторону гораздо более резок, достигая максимума при
~2,0. Параллельно с этим более резко изменяется и скорость корро-
. Измеренное значение потенциалов не совпадает ни с одним из рас-
танных. Вероятней всего, это связано с образованием хорошо раствори-
и достаточно прочных комплексных полихлоридов, которые при этих
центрациях появляются в растворе. Благодаря этому ускоряется не
ько катодный процесс (за счет деполяризации ионами $Cu^{2+}$), но и
дный процесс. Концентрация меди (суммарная) в растворе более зна-
ельна, составляя от 8,2 до $2{,}4 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*.

При увеличении $pH_0 > 2,0$ по истечении 120 час. потенциал и скор коррозии стремятся к некоторым постоянным значениям, независим дальнейшего роста $pH_0$, и почти не зависящим также и от аниона э. тролита.

Скорость окисления несколько выше в интервале $pH_0 = 3-7$ [в с нем до 0,3—0,4 *мг/дм² час* ($H_2SO_4$) и 0,1—0,3 *мг/дм ² час* (HCl)] при сколько более высокой концентрации ионов меди в растворе (от 6 · до $1,0 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*), и несколько ниже в интервале $pH_0 = 8-12$ (в с нем до 0,15—0,05 *мг/дм ² час*), при соответственно несколько более ком содержании растворенной меди ($8 \cdot 10^{-6}-3 \cdot 10^{-6}$ *моль/л*).

В средней области $pH_s$ растворов стабилизируется практически п на одном и том же значении, лежащем между 6,5 и 7,5: в среднем 6 интервале $pH_0$ 4—8, и 7,2 в интервале $pH_0$ 8—12 (эти различия в сл растворов, содержащих $SO_4^{2-}$-ионы, более резки, чем для растворов, ключающих $Cl^-$-ионы.

Измеряемые значения потенциала в интервале $pH_0$-3—7 близки к тенциалу электрода $Cu|Cu^+$. При $pH_0 > 7$ измеренные и вычисленные чения потенциалов для сульфатсодержащих растворов не совпадают, растворах, содержащих $Cl^-$-ионы (при постоянной добавке 0,01 *N* N действительно близки к потенциалу $Cu|CuCl|Cl^-$.

Несовпадение измеренного значения потенциала с рассчитанн $Cu|Cu^+$, $Cu|Cu^{2+}$ или $Cu|Cu_2O|OH^-$ в более щелочных растворах (pH =8—12), в которых стабилизация pH в основном связана с поглощен $CO_2$, обусловлено, по-видимому, тем, что состав продуктов корроз этой области $pH_0$ меняется. Малорастворимые основные соли меди, деляющиеся при более низких значениях $pH_0$ (3—7), переходят в со нения, содержащие ион $CO_3^{2-}$ (как это имеет место и при окислении с ца в водных растворах [10]), в связи с чем уменьшается и их раств мость ($c_{Cu}$ в растворах падает до $10^{-6}$ *моль/л*).

Ход кривых $E-t$ и $v-t$ [6] показывает, что уменьшение скор коррозии меди в слабокислых и слабощелочных растворах, сопровож мое сдвигом потенциала в положительную сторону, связано в осно с торможением анодного процесса. Надо полагать, что это тормож является результатом электрофоретической блокировки анодных уч ков поверхности меди отрицательно заряженными частицами указан выше нерастворимых соединений меди (основных солей, карбонатосо нений, хлористой меди, ибо в изученных условиях эти соединения мо быть заряжены только отрицательно).

В области сильно щелочных растворов ($pH_0 \geqslant 13$) измеренный по циал меди испытывает резкий сдвиг в отрицательную сторону, а скоро окисления в присутствии как $SO^{2-}{}_4$-, так и $Cl^-$-ионов сначала возраст (в последнем случае подъем менее резок), и в растворе появляется рас римый куприт меди. Однако с дальнейшим повышением $pH_0$ скоро окисления снова падает и в 10 *N* растворе NaOH практически станов равной нулю. В этой крайней точке потенциал становится равным по циалу меднозакисного электрода. В области более высоких значений таким образом, наблюдается сначала облегчение и усиление анодн процесса (за счет растворения защитной пленки в щелочи), а затем п цесс окисления замедляется уже вследствие торможения катодного п цесса, вызываемого в основном, очевидно, обеднением раствора кисло дом при столь высокой концентрации щелочи (10 *N* NaOH), в пользу ч говорит найденное численное значение электродного потенци меди.

Проведенное исследование показывает, что предположения, высказ ные предшествующими авторами об электрохимическом и коррозион поведении меди в зависимости от pH раствора, не охватывают всего кр явлений и верны лишь в некотором интервале значений pH. В ряде с чаев совпадение это может считаться чисто случайным. Причиной эт

...ется игнорирование резких изменений pH во времени и роли тех ...ношений, которые устанавливаются между стационарным значением ...и другими, характерными для изучаемого процесса величинами.

## Выводы

... Проведено исследование зависимости электродных потенциалов и ...ости окисления меди от pH среды в растворах, содержащих ионы ...ра или сульфата.

... Установлено, что наблюдаемые значения потенциала и скорости ...сления меди зависят не от начального значения pH, а от значения, ...навливающегося в процессе коррозии.

...3. Определяющее влияние на потенциал и скорость окисления меди ...зывают состав продуктов коррозии, анионы исходного раствора и концентрация ионов меди, перешедших в раствор.

Академия наук ЛатвССР
Институт химии

Поступила
6.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

O. Gatty and E. C. R. Spooner, The electrode potential behaviour of corroding metals in aqueous solutions, Oxford, 1938.
Г. В. Акимов и В. П. Батраков, Необратимые электродные потенциалы меди и серебра, Сб. «Исследования в области электрохимического и коррозионного поведения металлов и сплавов», Оборонгиз, М., 1950.
Г. В. Акимов и И. Л. Розенфельд, Ж. физ. химии, 25, 1436, 1940; Докл. АН СССР, 26, 456, 1940; И. Л. Розенфельд, Кандидатская диссертация, Москва, 1945.
W. Katz, Werkstoffe und Korrosion, 1950, 10; Z. Metallkunde, 7, 5—6, 1953.
В. М. Кадек и Л. К. Лепинь, Изв. АН ЛатвССР, № 8 (121), 129, 1957.
В. М. Кадек и Л. К. Лепинь, Изв. АН Латв ССР, № 9 (122), 125, 1957.
Л. К. Лепинь и А. Я. Вайваде, Ж. физ. химии, 28, 435, 1954; Л. К. Лепинь, А. Я. Вайваде и З. Ф. Ошис, Ж. физ. химии, 29, 350, 1955.
В. М. Кадек и Л. К. Лепинь, Изв. АН ЛатвССР, № 5 (118), 1957.
А. Я. Шаталов и Ю. А. Подвязкин, Тр. Воронежск. ун-та, 32, 39, 49, 1953.
З. Ф. Ошис и Л. К. Лепинь, Изв. АН ЛатвССР, № 12 (89), 125, 1954.

---

## DEPENDENCE OF THE OXIDATION RATE AND ELECTRODE POTENTIAL OF COPPER ON THE SOLUTION PH

***L. K. Lepin'* and *V. M. Kadek* (Riga)**

Summary

It has been shown that the potential-initial pH ($pH_0$) and the copper oxidation ...e — $pH_0$ curves may be divided into three regions.

In the first region ($pH_0<3$) the electrode potential and the rate of copper oxidation ...y with the $pH_0$ and depend upon the anions of the acids.

In the second region ($pH_0$ = 3—11) stabilization of the pH, which assumes a pra...cally constant value of $pH_s$ = 6.4—7.2, is observed to take place during the oxida...n. Here the electrode potential and oxidation rate depend upon this stationary pH ...lue, but not upon the initial pH nor upon the electrolyte composition

In the third region (pH>11) a still greater dependence of the electrode potential ... the oxidation rate on $pH_0$ (in fact on the $OH^-$ concentration) is observed. The ...ctrode potential shifts to the negative, but the oxidation rate passes through a maximum, ...minishing subsequently to zero (passivation of the metal).

In all solutions considerable influence on the electrode potential and oxidation rate ... copper is exerted by the nature, properties and structure of the deposits formed on the ...tal surface, but in solutions of lower pH the electrode potential and oxidation rate ... also affected by the concentration of the copper ions accumulating in the solution on ...idation.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

# ФАКТОРЫ, ОКАЗЫВАЮЩИЕ ВЛИЯНИЕ НА ПЕРВОНАЧАЛЬНОЕ НАПРЯЖЕНИЕ АДСОРБЦИОННОГО МИКРОЭЛЕМЕНТА Sb (ГЕЛЬ) KCl 0,1*N* ($Hg_2Cl_2$ + KCl 0,1*N*) Hg

## (ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ)

*Б. Валигура*

Метод адсорбционного анализа, получивший название хроматографии, был создан М. С. Цветом [1—4] больше чем 50 лет назад.

Адсорбционная техника, разработанная М. С. Цветом, стала в науке методом анализа и получения химических соединений, отличающихся высокой степенью чистоты. Первоначально методом М. С. Цвета можно было изучать только окрашенные вещества или их смеси, адсорбирующиеся на неокрашенных адсорбентах. Но число бесцветных химических соединений довольно велико. В результате проведения адсорбционного анализа неокрашенные вещества также разделяются на составные части; однако зоны, возникающие в колонке, не видимы. В таких случаях контроль процесса возможен только благодаря применению специальных методов.

В процессе развития хроматографии был разработан ряд методов, дающих возможность контролировать ход хроматографического разделения неокрашенных веществ и позволяющих идентифицировать их после разделения. К этим методам относятся: ультрафиолетовая хроматография, метод окрашенных производных, метод Тизелиуса—Классона, потенциометрический метод Каменского, хроматополярография, метод измерения электропроводности, метод измерения диэлектрической постоянной, радиохроматография и пр.

Область применения всех этих методов, однако, ограничена, и нет ни одного из них, который позволил бы полностью решить проблему хроматографии неокрашенных соединений. В одном из этих методов, так называемом потенциометрическом методе, используется специальный микроэлемент, при помощи которого можно обнаружить кислые и щелочные соединения, окислители и восстановители как в средах, не проводящих электрического тока (например, в чистом бензине или в газах), так и в проводящих (в водных и спиртовых растворах, в бензино-спирто-водных растворах и других).

Потенциометрический метод был разработан и введен в практику научных исследований акад. Каменским [5—10], проф. физической химии Ягеллонского университета в Кракове. Этот метод применяется при разделении неокрашенных соединений на хроматографических колонках, на бумаге и при хроматографии газов. Он заключается в измерении потенциала микроэлектрода, соприкасающегося с адсорбционной колонкой или с жидкостью, вытекающей из адсорбента, и использует электрохимические свойства химических соединений.

Подавляющее большинство веществ, встречаемых в природе или в продуктах промышленного синтеза, имеет характер кислый или щелочной, окислительный или восстановительный. Такие вещества можно без особых затруднений обнаружить в парах или в жидкости, выходящих из колонки, если применить микроэлемент, соединенный с электрометром (например, Линдемана, Вульфа или Цейсса—Перукка).

Микроэлемент, применяемый при потенциометрическом методе, является одной самых главных частей хроматографической аппаратуры. Схема такого элемента редставлена на рис. 1. Индикаторным электром служит проволока (платиновая, сурьмяная, смутовая или из другого металла), запаянная капиллярную трубку из тугоплавкого стекла, единенную шлифом с боковым разветвлением ектрода сравнения (например, каломельного ектрода).

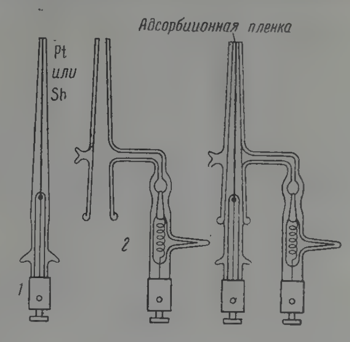



Рис. 1. Адсорбционный микроэлемент: *1* — платиновый либо сурьмяный электрод; *2* — каломельный электрод. Справа показан элемент в собранном виде

Элемент состоит из двухполуэлементов: индиаторного электрода *1* (платинового или сурьяного) и каломельного электрода *2*, соединеных друг с другом (на рис. 1 показано справа) ри помощи длинного конусообразного шлифа, влажненного раствором хлорида калия. Благоаря применению этого шлифа индикаторные лектроды можно заменять по мере надобности. икроэлемент можно поместить в отшлифованное тверстие адсорбционной колонки (рис. 2). Жидость, протекающая через адсорбент, после соприкосновения с кончиком элемента стекает по оковой трубке.

Элемент, представленный на рис. 1, может рименяться непосредственно только в среде, роводящей электрический ток. Как известно, роматографическое разделение проводится также и в неводных растворах, отличающихся небольшой диэлектрической постоянной, ак как многие органические соединения трудно растворимы в воде. При пользовании микроэлементом в неэлектропроводной среде, например в чистом бензине или в газовой среде, нужно получить на рабочей поверхности элемента электропроводную пленку, создающую электрический контакт между индикаторным электродом и электродом сравнения.

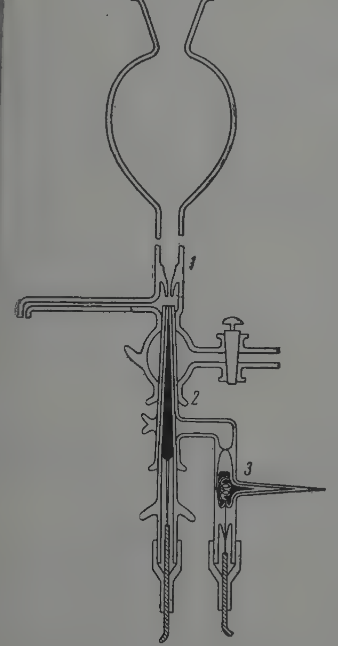



Рис. 2. Схема аппарата для потенциометрической хроматографии: *1* — адсорбционная колонка; *2* — сурьмяный электрод; *3* — каломельный электрод

Как известно, совершенно сухой на вид гель кремневой кислоты содержит значительное количество воды. Если на верхнюю часть элемента поместить каплю золя кремневой кислоты и затем высушить, то образовавшаяся гелевая пленка будет содержать достаточное количество воды и благодаря своей электропроводности соединять индикаторный электрод и электрод сравнения. Таким образом, микроэлемент, снабженный гелевой пленкой, может применяться в средах, не проводящих тока. Гелевая пленка играет также роль среды, адсорбирующей кислоты основания, окисляющиеся и восстанавливающиеся вещества, вызывающие изменение потенциала индикаторного электрода. Диэлектрическая постоянная растворителей, применяемых при хроматографических процессах, обычно не велика. Если в среде такого растворителя имеются диполи органических кислот или оснований, то они будут самопроизвольно перемещаться в среду с более высокой диэлектрической постоянной, что связано с уменьшением свободной энергии. Средой с более высокой диэлектрической постоянной является именно пленка, состоящая из геля кремневой кислоты (титановой кислоты или алюмогеля). Толщина пленки колеблется в пределах $10^{-4}$—$10^{-5}$ *см*, электрическое сопротивление достигает миллионов омов. Электрическое сопротивление конусообразного шлифа тоже велико. Вследствие вышеуказанного внутреннее сопротивление элемента весьма значительно и для измерений его неприменимы гальванометры; в этих условиях необходим электрометр.

Для обнаружения исследуемого вещества кончик элемента соприкасается с каплями, вытекающими из адсорбционной колонки, или прикладывается непосредственно к столбу адсорбента, выступающего из колонки. Кратковременное соприкосновение элемента с колонкой (или с бумагой, применяемой обычно в хроматографии) достаточно для того, чтобы дать возможность в течение нескольких

секунд определить потенциал, отвечающий данному pH, или окислительно-восстановительный потенциал раствора, протекающего через колонку или бумагу.

Потенциометрический метод допускает применение как чистых, так и смешанных растворителей. Ясно, что нет нужды применять электрод с гелевой пленкой, если растворитель проводит электрический ток. Даже в случае раствора в бензине, содержащем несколько процентов этанола, электропроводность имеет достаточно большое значение,и гелевая пленка не нужна, если только прибором, измеряющим напряжение, является квадрантный электрометр или ламповая схема.

Потенциометрический метод может дать сведения о том, в каких условиях воспроизводим хроматографический анализ. Очень часто оказывается, что недостаточно очищенный продажный адсорбент содержит примеси,которые продвигаются вдоль колонки совместно с исследуемым веществом; в таком случае результаты хроматографического анализа воспроизводятся плохо. Таким образом, электрод является хорошим индикатором степени чистоты растворителя, который течет через адсорбент. Это одна из дальнейших возможностей применения микроэлемента.

Потенциометрический метод может также применяться при хроматографии на бумаге. После проявления хроматограммы полоска фильтровальной бумаги подвергается сушке, а потом помещается на стеклянной пластинке и опрыскивается, например, раствором хлорида калия. Касаясь электродом полоски бумаги в точках, отдаленных друг от друга на несколько миллиметров, можно доказать присутствие зон разделенных соединений.

Одним из характерных свойств электрода является его чувствительность по отношению к восстанавливающим, окисляющим, кислым или щелочным газам. Поэтому микроэлемент находит также применение при хроматографическом анализе газов и паров.

## Экспериментальная часть

В работах по потенциометрической хроматографии, проведенных с применением адсорбционного элемента, состоящего из сурьмяного и каломельного электродов, можно заметить, что первоначальные напряжения этого элемента различаются. Производя опыты в одинаковых условиях, трудно добиться воспроизводимости первоначального потенциала, равно как воспроизводимости полного изменения электродного потенциала в течение адсорбционного анализа. Многочисленные эксперименты показали, что напряжение элемента (с сурьмяным индикаторным электродом), снабженного гелевой пленкой, может принимать разные первоначальные значения в зависимости от ряда факторов. Колебания могут достигать нескольких десятков милливольт. Однако после установления равновесия, напряжение элемента становится постоянным, благодаря чему микроэлемент может найти применение в хроматографическом анализе.

Прежде всего надо обратить внимание на воспроизводимость потенциала сурьмяного электрода, которая зависит от следующих факторов:

1) от движения растворов по отношению к действующей поверхности электрода [11, 14];

2) от степени насыщения раствора кислородом [12];

3) от загрязнения сурьмы, из которой изготовлен электрод [13, 14];

4) от температуры и метода отливки сурьмяного электрода [14];

5) от метода очистки действующей поверхности электрода.

После формовки гелевой пленки появляются новые факторы, которые тоже могут в меньшей или большей степени влиять на первоначальное значение потенциала электрода, а именно: а) толщина адсорбционной пленки, б) температура сушки пленки, в) продолжительность сушки, г) случайные загрязнения, происходящие из атмосферы, в которой сушилась пленка, д) род применяемого при эксперименте растворителя, который может дегидратировать или гидратировать пленку, е) влияние примесей, вымываемых из адсорбционной колонки (так называемый потенциал фона), которые могут подкислять или подщелачивать пленку. Это влияние зависит от сорта применяющегося адсорбента, от содержащихся в нем активирующих веществ и т. д.

Число параметров, которые необходимо учесть, довольно велико и потому, желая добиться полной воспроизводимости первоначального напряжения элемента, нужно вести работу в строго стандартных условиях.

Я провел несколько сотен экспериментов и установил, что первоначаль-
ая величина напряжения элемента редко воспроизводится и колеблется
большей или меньшей степени в зависимости от влияния вышеуказан-
ых факторов; однако средний первоначальный потенциал (потенциал
на) всегда постоянен.

Гелевые пленки, гарантирующие электрический контакт между инди-
торным и сравнительным электродами, я изготовлял, помещая на шли-
ванном кончике элемента (поверхностью в 0,1256 *см* $^2$) каплю золя
емневой кислоты объемом в 10 *мм*$^3$, после испарения которой накла-
валась еще одна капля объемом в 10 *мм*$^3$. Получаемая таким образом

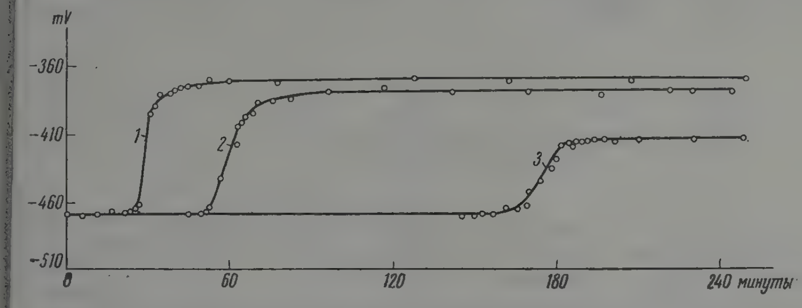



Рис. 3. Влияние толщины гелевой пленки на напряжение адсорбционного микроэлемента

енка имеет хорошие свойства. Пленки, образующиеся после испарения
ной только капли 10 *мм*$^3$, были слишком тонки, не выдерживали ме-
нического воздействия струи раствора, вытекающего из адсорбционной
лонки, и часто подвергались разрушению. Поэтому пленка изготовля-
сь всегда путем поочередного испарения двух капель (каждая в 10 *мм*$^3$),
меряемых калиброванной пипеткой. Определив содержание $SiO_2$ в золе
емневой кислоты, можно вычислить толщину гелевой пленки, образо-
вшейся на электроде. Если брать 20 *мм*$^3$ золя кремневой кислоты, со-
ржащих $8{,}8 \cdot 10^{-6}$ *г* $SiO_2$, то после сушки получается гелевая пленка
лщиной в $3{,}1 \cdot 10^{-5}$ *см*. Ясно, что вычисленное значение толщины
енки является только приблизительной величиной, так как при расче-
х учитывался исключительно $SiO_2$, а не принималась во внимание вода,
одящая в состав структуры геля.

В течение процесса сушки гелевой пленки напряжение элемента посте-
нно изменяется, достигая некоторой определенной величины. На рис. 3
ображены кривые изменения напряжения микроэлемента (состоящего
сурьмяного и каломельного электродов) в течение процесса сушки ге-
вых пленок, изготовленных из разных объемов золя. Изменения напря-
ения измерялись, начиная с момента помещения золя в верхней части
емента, до полного испарения капли и образования пленки. Напря-
ения измерялись при 21—23° C. Кривая *1* (рис. 3) снята для пленки,
зготовленной из 10 *мм*$^3$ золя, кривая *2* соответствует пленке из 20 *мм*$^3$
оля, а кривая *3* — пленке из 40 *мм*$^3$ золя.

После помещения в верхней части элемента капли золя объемом в
 *мм*$^3$ (кривая *1*) напряжение * равнялось—468 mV, после сушки на-
ряжение установилось на постоянном уровне—372 mV. При испарении
апли объемом в 40 *мм*$^3$ в таких же условиях (кривая *3*) напряжение
осле установления равновесия равнялось—414 mV. Эта разница между
становленными напряжениями связана со свойствами высушенных пле-
ок, с количеством содержимой в них воды и с их электропроводностью.

* В качестве измерительного прибора, позволяющего определить разницу потен-
алов, применялся квадрантный электрометр Кембридж Инструмент Компани.

Проведенные исследования дали возможность установить, что слишком тонкие пленки (образовавшиеся после испарения 10 $мм^3$) не дак хороших результатов. Их электрическое сопротивление слишком велик и они трескаются при измерениях вследствие своей тонкости. Толсть пленки (изготовленные путем испарения 40 $мм^3$ золя) также не давал

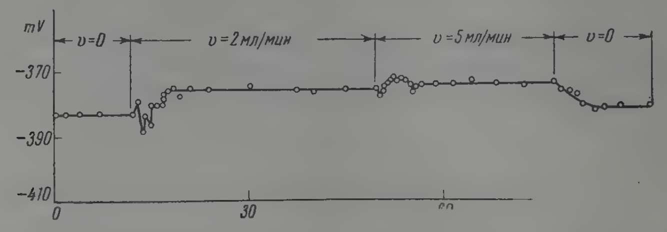



Рис. 4. Зависимость напряжения микроэлемента от скорости движения потока бензинового раствора

положительных результатов, так как они хотя и были устойчивы и обла дали хорошей электропроводимостью, но препятствовали диффузии ис следуемых веществ в направлении к электроду. Кроме того, адсорбиро вав одно вещество, пленка, покрывающая электрод, теряла чувствитель ность по отношению к другим химическим соединениям, выходящим и хроматографической колонки. Самые лучшие результаты удалось полу чить в случае гелевых пленок, изготовленных путем поочередного испа рения двух капель (каждая объемом в 10 $мм^3$). Суммарное время сушк составляло 45—60 мин.

Установленное напряжение адсорбционного микроэлемента (покрыто го гелевой пленкой) может принимать разные значения в зависимости о скорости движения исследуемого раствора. Разница может достигат 10—20 mV.

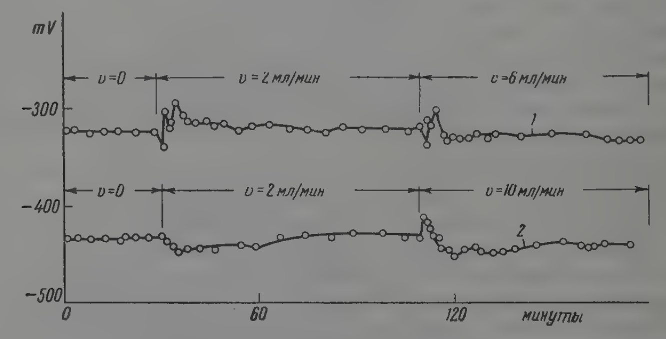



Рис. 5. Напряжение микроэлемента при разных скоростях движения потока: *1* —кислого бензинового раствора и *2* — щелочного бензинового раствора

На рис. 4 изображены результаты опыта, в котором чистый бензи пропускался с различными скоростями через колонку, наполненную квар цевым песком. Самые большие колебания потенциала электрода можн заметить в первый момент после изменения скорости течения раствора затем потенциал устанавливается на постоянном уровне, не возвращаяс к первоначальному значению.

В кислой среде чувствительность микроэлемента по отношению к измерениям скорости движения раствора немного больше. Увеличени

...орости выше 0,1 *см³/сек.* вызывает резкие, но кратковременные коле-...ния напряжения и потенциал не возвращается к первоначальному ...ачению даже спустя некоторое время (рис. 5, *1*). В щелочной среде ...менение скорости движения раствора влияет на напряжение микро-...емента иначе (рис. 5, *2*).

Полученные результаты показывают, что быстрые изменения скорости ...чения раствора вызывают продолжительные изменения потенциала ...рьмяного электрода. Эти изменения постепенно исчезают и, спустя не-...торое время, потенциал сурьмяного электрода возвращается к перво-...чальному значению. Как видно из рис. 5 (кривая *2*), в щелочной среде ...большие изменения скорости не изменяют заметным образом потенциа-... электрода. Более заметные измене-...ия имеют место только при больших ...оростях течения раствора. Проведен-...ые наблюдения подтверждают резуль-...ты, полученные А. А. Щербаковым ...4]. Во избежание колебаний напря-...ения элемента в течение хромато-...афического анализа эксперименты на-... проводить при постоянной скорости ...ижения раствора по отношению к ...ектроду.

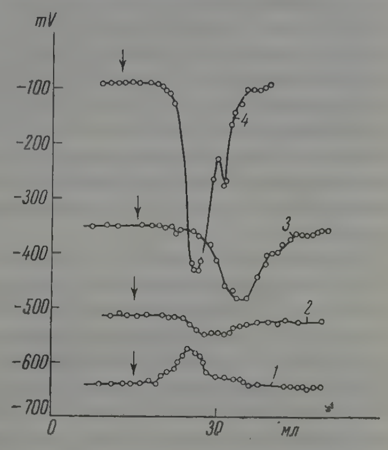



Рис. 6. Элюентный анализ хинальдина на разных адсорбентах

Первоначальное значение напряже-...ия адсорбционного микроэлемента ...льно зависит от рода применяемого ...сорбента. Продажные адсорбенты ча-...е всего недостаточно чисты и содер-...ат большие количества примесей, ...игающихся совместно с исследуе-...ым веществом. Присутствие этих при-...есей сильно снижает воспроизводи-...ость результатов хроматографическо-... анализа. Это обстоятельство является причиной того, что, повторяя ...нализ при применении разных препаратов одного и того же адсор-...ента, нельзя добиться полностью воспроизводимых результатов. Об этом ...оворят кривые, изображающие изменение напряжения элемента, снятые ...отенциометрическим методом.

Иногда присутствие некоторых примесей в адсорбенте может оказать-... выгодным, так как они позволяют искусственно подгонять первоначаль-...ое значение напряжения элемента, подбирая условия, выгодные для про-...едения эксперимента. Так, при помощи микроэлемента можно обнару-...ивать присутствие слабокислых, щелочных, окисляющих, восстанавли-...ающих или даже нейтральных соединений. Если первоначальный потен-...иал индикаторного электрода искусственно подогнан, то после появле-...ия в верхней части элемента вещества, химически нейтрального, напря-...ение элемента изменится в течение процесса элюирования.

Продажные препараты окиси алюминия и углекислого кальция, пред-...азначенные для хроматографии, имеют щелочную реакцию, что может ...ызывать затруднения при потенциометрической хроматографии на ко-...онках, если объектом исследования являются химические соединения ...чень слабощелочного характера. В этом случае изменение напряжения ...дсорбционного элемента, вызванное появлением в фильтрате исследуе-...ого слабощелочного вещества, очень мало в сравнении с потенциалом, ...риобретаемым электродом вследствие действия на него растворителя, ...вижущегося через щелочной адсорбент. Примером может служить хро-...атографический анализ хинальдина, проведенный из бензинового раство-... при использовании окиси алюминия в качестве адсорбента. Исследова-...ие проводилось следующим образом: через колонку (высотой в 60 *мм* и

диаметром 7 *мм*) с окисью алюминия пропускался сначала чистый бензин. После введения в верхнюю часть 2 *мл* 0,001 *М* раствора хинальдина через адсорбент снова пропускался чистый растворитель. Кривая *2* рис. 6 изображает ход изменения напряжения адсорбционного микроэлемента при опыте с хинальдином.

Немного больший скачок потенциала можно получить, применяя в качестве адсорбента гидроокись алюминия B. D. H. (British Drug Houses), имеющую слабокислый характер (pH приблизительно 6). Результаты этого опыта представляет кривая *3* рис. 6 (2 *мл* 0,001 *М* бензинового раствора хинальдина, высота колонки 60 *мм*).

Еще большего изменения напряжения микроэлемента удалось добиться при применении однозамещенного сернокислого кальция, получаемого в результате воздействия серной кислоты на хлорид кальция. Приготовленный таким образом сернокислый кальций, несмотря на длительное промывание водой, содержит остаток неорганической кислоты, который может повлиять желаемым образом на изменение напряжения элемента в течение хроматографического анализа слабых органических оснований. Кривая *4* рис. 6 представляет результаты опыта, проведенного при применении колонки с сернокислым кальцием высотой в 60 *мм*. В качестве анализируемого раствора применялся 0,001 *М* бензиновый раствор хинальдина (2 *мл*).

Совершенно другие изменения напряжения элемента получаются в случае применения довольно сильного щелочного адсорбента, каким является гранулированный углекислый кальций продукции Мерка (кривая *1* рис. 6). Как видно из рис. 6, кривая *1*, показывающая изменение напряжения элемента при хроматографическом анализе 2 *мл* бензинового 0,001 *М* раствора хинальдина, перевернута по отношению к другим. В последнем опыте индикаторный электрод вследствие того, что первоначальный потенциал был подогнан в направлении отрицательных значений, ведет себя так, как будто на него действует кислое вещество. Проведенные опыты доказывают, что при некоторых значениях первоначального потенциала адсорбционного микроэлемента исследуемое вещество могло бы остаться незамеченным и пройти в фильтрат; при других первоначальных напряжениях измерение кривых изменения потенциала приводило к очень хорошим результатам.

## Выводы

1. Для проведения хроматографического анализа из растворов, не проводящих тока, при применении потенциометрического метода формируются гелевые пленки на рабочей поверхности элемента для обеспечения хорошего контакта между индикаторным и каломельным электродом. Присутствие этой пленки оказывает влияние на первоначальное напряжение элемента, вызывая его более или менее сильное смещение. Изменения вносят также такие факторы, как толщина адсорбционной пленки, степень ее сухости, температура и продолжительность сушки, случайные загрязнения, попадающие из воздуха, род применяемого адсорбента. Совокупность всех факторов, которые могут оказывать влияние, определяет первоначальное значение напряжения элемента.

2. Установлено, что среднее напряжение микроэлемента всегда постоянно, что дает возможность использовать его в хроматографии.

3. Для хорошо высушенных пленок первоначальное напряжение элемента немного смещено в сторону положительных значений. Недостаточно высушенные пленки смещают напряжение элемента к более отрицательным значениям. Это явление может быть успешно использовано в потенциометрической хроматографии, так как оно дает возможность в некоторой степени регулировать первоначальное напряжение элемента.

4. При адсорбционном анализе щелочных соединений выгодно, чтобы [на]пряжение элемента передвинулось немного в сторону положительных [зн]ачений. При анализе кислот первоначальный потенциал желательно [сд]винуть в сторону более отрицательных значений, так как тогда произой[дy]т большие скачки напряжения в направлении положительных величин.

5. На первоначальное значение напряжения микроэлемента влияют [та]кже загрязнения адсорбента, которые могут вымываться при анализе. [Эт]о явление можно в некоторых случаях использовать при адсорбцион[н]ом анализе смесей.

6. Установившееся напряжение адсорбционного микроэлемента мо[ж]ет также изменяться в некоторых границах при изменении скорости дви[ж]ения растворов по отношению к действующей поверхности элемента. [С]амые большие колебания возникают в первый момент после изменения [с]корости, после чего напряжение устанавливается. Поэтому адсорбцион[н]ые анализы, проводимые потенциометрическим методом должны вестись [п]ри постоянной скорости истечения фильтрата по отношению к действую[щ]ей поверхности элемента.

Ягеллонский университет
Кафедра физической химии и электрохимии
Краков

Поступила
7.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Цвет, Тр. Варшавск. о-ва естествоиспыт., Отд. биол., 14, 20, 1903.
2. М. С. Цвет, Ber. Dtsch. bot. Ges., 24, 316, 384, 1906.
3. М. С. Цвет, Хромофиллы в растительном и животном мире, Варшава, 1910.
4. М. С. Цвет, Хроматографический адсорбционный анализ, Избранные работы, Изд-во АН СССР, 1946.
5. B. Kamienski, Bull. Acad. polon. sci., A. No 7—10, 127, 1948, No 1—4, 75, 81, 87, 1949; A. No 7—10, 157, 1949. No 1—10, 73, 1950; B. Kamienski, Z. Bylo, B. Waligóra, Bull. Acad. polon. sci., A. No 3—6, 199, 1951, B. Kamienski, B. Waligóra, Z. Acad. polon., A. No 3—6,223, 1951; B. Kamienski, Z. Bylo, Bull. Acad. polon. sci., A. No 3—6, 221, 1951.
6. B. Kamieński, Rozprawy Wydzialu Matematyczno Przyrodniczego P. A. U. t. 74 Dzial A, Seria III Tom 34, No 3, 1—47, 1949.
7. B. Kamieński, Sprawozdania P. A. U., Tom LII, Nr 10, 913.1951; ibid. Tom LII Nr. 10, 914,1951; ibid. Tom LIII, Nr. 3, 169,1952; Kamieński B., Puchalkówna K., Doliński Z., ibid. Tom LIII. I, 39, 1952. ibid. Tom LIII, Nr. I, 40 (1952); ibid. Tom LIII, Nr, 1,42, 1952.
8. B. Kamieński, C. R. M., Acad. Polon., No 10, 84, 1951.
9. B. Waligóra, Bull. Acad. Polon., Cl. III, I. Nos 3—4. 143,1953; B. Kamieński, B. Waligóra., Bull. Acad. polon. sci., No 6, 245, 1953; B. Kamieński, Z. Bylo, Bull. Acad. polon. sci., No 6, 251, 1953, B. Kamieński, K. Puchalkówna, Z. Doliński. Bull. Acad. polon. sci., No 7, 297, 1953; Bull. Acad. polon. sci., No 7, 305,1953; B. Kamieński, I. Mazur, Bull. Acad. polon. sci., No 6, 325, 1955, B. Kamieński, J. Kulawik, Bull. Acad. polon. sci., No 7, 401, 1955; Bull. Acad. polon. sci., No 8, 1956, B. Kamieński, I. Kulawik, Bull. Acad polon. sci., No 6, 387, 1956.
10. B. Waligóra, Zeszyty Naukowe U. J. Matematyka—Fizyka —Chemia, No 1, 83, 1955; Z. Bylo, ibid. No 1, 131, 1955; K. Gustaw, ibid, No 2, 125, 1956.
11. K. Fiscjbek, F. Eimer, Z. Elektrochem., 44, 845,1938.
12. Y. Kauko, L. Z. Knappsberg, Z. Elektrochem. 45, 760,1939; P. Wulf, W. Kordozki, W. Erenberg, Z. Elektrochem. 41, 542, 1935.
13. G. A. Perley, Ind. Engng. Chem. Analit. Ed. II, 316, 1939.
14. А. А. Щербаков, Ж. аналит. химии, 6, 157, 1951.

# FACTORS INFLUENCING THE INITIAL ELECTROMOTIVE FORCE OF THE MICROVOLTAIC ADSORPTION CELL SB (GEL) KCL 0.1$N$ ($Hg_2Cl_2$+KCL 0.1$N$)Hg. (POTENTIOMETRIC CHROMATOGRAPHY)

***B. Waligóra** (Krakov)*

Summary

In applying the microvoltaic adsorption cell of B. Kamienski to chromatographic analysis in non-conducting solvents, it is necessary to form gel layers on the working surface of the cell in order to make contact between the indicator and reference electrodes.

The presence of this gel layer causes a shift in the initial electrode potential. This depends upon such factors as the thickness of the adsorption layer and degree of its drying, the temperature and duration of the drying, accidental contaminations from the atmosphere, and the nature of the adsorbents and solvents employed.

The author investigated the influence of these factors on the magnitude of the shift of the electrode potential.

The study has shown that the initial emf of the microvoltaic adsorption cell may be controlled. This phenomenon may be used with success in the potentiometric chromatography of organic acids and basis.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIII 1959 № 7

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

## . ТЕПЛОЕМКОСТЬ ХЛОРИДА И ИОДИДА КАДМИЯ МЕЖДУ 1,6 И 300° К. ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ $CdCl_2$ И $CdJ_2$ ПРИ 298, 16° К

*Е. С. Ицкевич и П. Г. Стрелков*

С целью получения численных значений энтропии и энтальпии при ндартной температуре были продолжены измерения теплоемкости хлоа и иодида кадмия выше 100° К. Результаты измерений от 1,6 до 100° К х обсуждение в свете современных теоретических работ были опублианы ранее [1].

Данные по энтропии и энтальпии $CdCl_2$ и $CdJ_2$ представляют как пракеский, так и теоретический интерес, так как относятся к двум членам морфного ряда.

Хлорид кадмия. Измерения теплоемкости безводного хлоа кадмия выше 100° К проводились на том же препарате, в том же адиаическом вакуумном калориметре и с тем же платиновым термометром ротивления, что и измерения ниже этой температуры [1, 2]. Теплоемсть пустого калориметра была определена в интервале температур от 7 до 303° К. Значения ее графически выравнивались. Отдельные экспеементальные точки отклоняются от выравненной кривой не более чем на (среднее отклонение гораздо меньше). Величина теплоемкости пустого лориметра составляла от 15% (при 10,9° К) до 38% (при 296,3° К) ределяемой величины. Так как кривая теплоемкости была достаточно адкой, точки выше 100° К снимались через большие температурные тервалы. Были сняты 32 точки от 101,28 до 296,32° К. На рис. 1 показы результаты измерений теплоемкости $CdCl_2$ во всей области от 1,6 296,3° К. Всего от 1,6 до 296,32° К было произведено 258 определений плоемкости. В табл. 1 оказалось возможным привести лишь выравнене значения молярной теплоемкости $CdCl_2$ (калория принята равной 85 абс. *дж*). Общую среднюю погрешность результатов измерений мы ениваем менее чем в 1%.

Нам не известны другие измерения теплоемкости хлорида кадмия в ом интервале температур. А. Н. Крестовников и Г. А. Каретников [3] мерили теплоемкость $CdCl_2$ при высоких температурах. Приведенные тыре значения теплоемкости при 200, 300, 400 и 500° С получены экспериментальных данных интерполяцией при помощи уравнения

$$c = 0{,}10154 - 1{,}536 \cdot 10^{-6}t + 0{,}877 \cdot 10^{-7}t^2,$$

е $c$ — удельная теплоемкость, а $t$ — температура в °С. На рис. 2 привены точки А. Н. Крестовникова и Г. А. Каретникова и наши выравненные ачения. Видно, что оба ряда значений легко укладываются на одну ивую.

Для вычисления энтропии и энтальпии $CdCl_2$ при стандартной темпетуре мы графически сгладили температурную зависимость $C_p$ на всем тервале от 1,6 до 298,16° К и численным интегрированием получили комые величины. Экстраполяция ниже 1,6° К производилась по кубиче-

Таблица 1

**Молярная теплоемкость $CdCl_2$ (выравненные данные)**

| *T*, °K | $C_p$, *кал/град·моль* | *T*, °K | $C_p$, *кал/град·моль* | *T*, °K | $C_p$, *кал/град·моль* |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 0,0022 | 48 | 5,93 | 180 | 16,12 |
| 3 | 0,0075 | 50 | 6,23 | 185 | 16,24 |
| 4 | 0,0177 | 55 | 6,97 | 190 | 16,35 |
| 5 | 0,0356 | 60 | 7,72 | 195 | 16,45 |
| 6 | 0,065 | 65 | 8,42 | 200 | 16,54 |
| 7 | 0,112 | 70 | 9,08 | 205 | 16,63 |
| 8 | 0,182 | 75 | 9,73 | 210 | 16,72 |
| 9 | 0,273 | 80 | 10,32 | 215 | 16,80 |
| 10 | 0,382 | 85 | 10,87 | 220 | 16,88 |
| 12 | 0,644 | 90 | 11,37 | 225 | 16,95 |
| 14 | 0,928 | 95 | 11,82 | 230 | 17,03 |
| 16 | 1,232 | 100 | 12,22 | 235 | 17,09 |
| 18 | 1,51 | 105 | 12,60 | 240 | 17,16 |
| 20 | 1,79 | 110 | 12,97 | 245 | 17,22 |
| 22 | 2,07 | 115 | 13,31 | 250 | 17,28 |
| 24 | 2,35 | 120 | 13,63 | 255 | 17,34 |
| 26 | 2,645 | 125 | 13,93 | 260 | 17,40 |
| 28 | 2,94 | 130 | 14,21 | 265 | 17,46 |
| 30 | 3,23 | 135 | 14,57 | 270 | 17,51 |
| 32 | 3,53 | 140 | 14,72 | 275 | 17,57 |
| 34 | 3,83 | 145 | 14,94 | 280 | 17,62 |
| 36 | 4,12 | 150 | 15,16 | 285 | 17,68 |
| 38 | 4,42 | 155 | 15,35 | 290 | 17,74 |
| 40 | 4,72 | 160 | 15,53 | 295 | 17,80 |
| 42 | 5,02 | 165 | 15,69 | 298,16 | 17,84 |
| 44 | 5,32 | 170 | 15,85 | 300 | 17,85 |
| 46 | 5,63 | 175 | 15,99 | | |

Таблица 2

**Молярная теплоемкость $CdJ_2$ (выравненные данные)**

| *T*, °K | $C_p$, *кал/град·моль* | *T*, °K | $C_p$, *кал/град·моль* | *T*, °K | $C_p$, *кал/град·моль* |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 0,0061 | 48 | 11,32 | 180 | 17,82 |
| 3 | 0,0205 | 50 | 11,70 | 185 | 17,87 |
| 4 | 0,050 | 55 | 12,53 | 190 | 17,93 |
| 5 | 0,105 | 60 | 13,24 | 195 | 17,98 |
| 6 | 0,197 | 65 | 13,83 | 200 | 18,02 |
| 7 | 0,312 | 70 | 14,31 | 205 | 18,07 |
| 8 | 0,465 | 75 | 14,74 | 210 | 18,11 |
| 9 | 0,655 | 80 | 15,08 | 215 | 18,14 |
| 10 | 0,880 | 85 | 15,37 | 220 | 18,18 |
| 12 | 1,375 | 90 | 15,60 | 225 | 18,21 |
| 14 | 1,91 | 95 | 15,81 | 230 | 18,24 |
| 16 | 2,52 | 100 | 15,99 | 235 | 18,26 |
| 18 | 3,145 | 105 | 16,16 | 240 | 18,28 |
| 20 | 3,79 | 110 | 16,33 | 245 | 18,30 |
| 22 | 4,43 | 115 | 16,48 | 250 | 18,32 |
| 24 | 5,10 | 120 | 16,63 | 255 | 18,34 |
| 26 | 5,76 | 125 | 16,77 | 260 | 18,36 |
| 28 | 6,39 | 130 | 16.91 | 265 | 18,38 |
| 30 | 7,00 | 135 | 17,03 | 270 | 18,40 |
| 32 | 7,58 | 140 | 17,15 | 275 | 18,42 |
| 34 | 8,13 | 145 | 17,26 | 280 | 18,44 |
| 36 | 8,67 | 150 | 17,37 | 285 | 18,47 |
| 38 | 9,18 | 155 | 17,46 | 290 | 18,49 |
| 40 | 9,65 | 160 | 17,54 | 295 | 18,51 |
| 42 | 10,10 | 165 | 17,62 | 298,16 | 18,53 |
| 44 | 10,52 | 170 | 17,69 | 300 | 18,54 |
| 46 | 10,92 | 175 | 17,75 | | |

ому закону [1]. Результаты оказались следующими:

$$S^0_{298,16} = 27,55 \pm 0,08 \textit{ кал/град.моль},$$
$$H^0_{298,16} - H_0 = 3791,3 \pm 11,4 \textit{ кал/моль}.$$

Мы численно проинтегрировали кривую рис. 2 и определили значение тропии и энтальпии $CdCl_2$ при температуре плавления (841,2° K):

$$S_{841,2(\text{тв})} = 48,09 \textit{ кал/град.моль},$$
$$H_{841,2(\text{тв})} - H_0 = 14789 \textit{ кал/моль}.$$

Эти значения, конечно, не могут претендовать на полную достовер-сть. Они являются некоторым приближением, погрешность которого енить затруднительно.

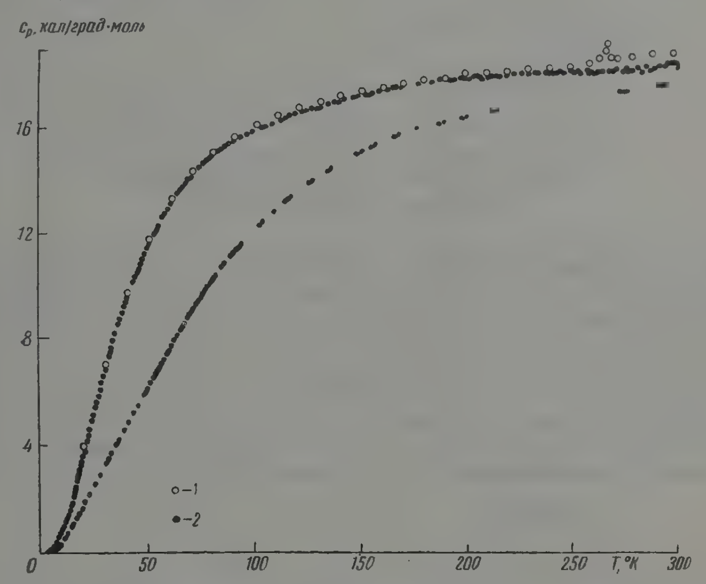



Рис. 1. Теплоемкость $CdCl_2$ и $CdJ_2$ от 0 до 300° K: *1*— данные из [4] (выравненные); *2* — наши данные

Иодид кадмия. Измерения теплоемкости иодистого кадмия ыше 100° K проводились так же, как и вышеописанные измерения хло-истого кадмия. В работах [1, 2] мы уже упоминали о том, что, покрыв змерениями без пропусков интервал от 1,6 до 300° K, мы не обнаружили азовых переходов. Величина теплоемкости пустого калориметра при змерениях с $CdJ_2$ составляла от 20% (при 10,7° K) до 65% (при 300° K) пределяемой величины. В области выше 100° K нами было произведено 03 определения теплоемкости $CdJ_2$, а в интервале от 1,65 до 302, 51°K общей сложности было получено 307 точек. Поэтому так же, как и для $dCl_2$ в табл. 2, оказалось возможным привести только выравненные начения молярной теплоемкости $CdJ_2$. Общую среднюю погрешность езультатов измерений мы оцениваем менее чем в 1%.

Нам известна только одна работа по определению теплоемкости иоди-того кадмия при низких температурах. Это — статья Дворкина, Сес-ора и Артсделена [4], которые измерили теплоемкость $CdJ_2$ между 16 и 02° K. В работе [2] наши результаты были частично сопоставлены с из-ерениями [4].

Авторы [4] обнаружили слабо выраженную особенность теплоемкос[ти] $CdJ_2$ около 270° K (изменение энтальпии около 3 *кал/моль*). Так как пр[и]надлежность этой особенности решетке $CdJ_2$ представлялась нам сомн[и]тельной, мы провели измерения теплоемкости второго образца Cd[J₂] между 260 и 275° K, пытаясь обнаружить особенность на кривой теплоем[]кости. Был использован калориметр с запрессованным в нем иодидо[м]

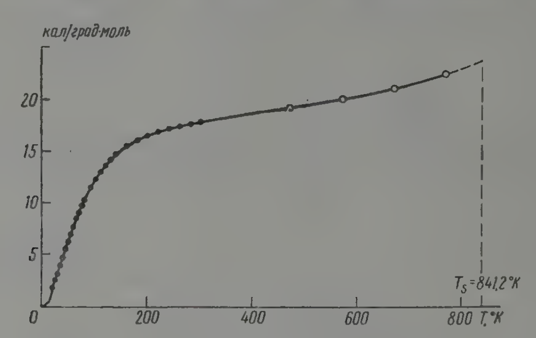



Рис. 2. Теплоемкость $CdCl_2$ от 0 до 800° K: ○— данные работы [3]; ●— наши данные (выравненные); $T_s$ температура плавления $CdCl_2$

кадмия, с которым мы работали при гелиевых температурах [1]. Абсолютные значения теплоемкости в этом случае нас не интересовали, поэтому отсутствие градуировки теплоемкости пустого калориметра вблизи комнатной температуры не имело значения. Для удаления воздуха и следов влаги из препарата калориметр с заранее высушенной солью дополнительно откачивался около 10 час. при 120° C через впаянный в крышку капилляр. Затем последний пережимался под вакуумом и отпаивался. Такая обработка исключала появление дополнительной теплоемкости вблизи 273° K за счет замерзания остатков воды в препарате.

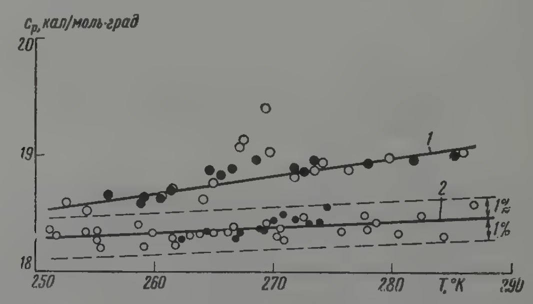



Рис. 3. Теплоемкость $CdJ_2$ в области 250—290° K: *1* — данные работы [4]; *2* — наши измерения (светлые кружки — первый препарат, черные кружки — второй препарат)

Было получено 12 значений теплоемкости (две серии измерений) в интервале 262,26—274,56° K. Результаты этих измерений приведены на рис. 3. Ход точек, относящихся как к первому, так и ко второму препаратам, показывает, что аномалия, наблюденная в [4], была обусловлена методикой или состоянием препарата Дворкина и др. Ими было сделано семь серий измерений. Из них только в трех сериях оказались четыре точки со значениями теплоемкости выше 19 *кал/град.моль*, которые могут

читаться определяющими аномалию. На рис. 3 эти три серии точек обозначены светлыми кружками. Абсолютные значения теплоемкости нашего второго препарата были получены при помощи привязки значения теплоемкости в одной точке (273,0° К) к кривой первого препарата. Разброс точек, как видно из рис. 3, менее 1 %.

На рис. 1 показаны полученные нами экспериментальные значения теплоемкости $CdJ_2$ от 1,6 до 302,5° К и выравненные значения из работы [4]. Сопоставление наших данных и данных из работы [4] показывает, что имеются три области систематических расхождений, ниже 25° К, между 90 и 160° К и выше 200° К данные [4] идут выше наших. Средняя величина этих расхождений 1,0%. Наиболее значительным является расхождение при температурах выше 260° К. При температуре 273° К оно достигает 3%. Присутствие аномалии, которая не воспроизводилась на двух наших препаратах «ч. д. а.», заставляет сомневаться в точности значений авторов [4].

Нами получены значения энтропии и энтальпии $CdJ_2$ при стандартной температуре:

$$S^0_{298,16} = 37,67 \pm 0,09 \text{ } \textit{кал/град.моль},$$
$$H^0_{298,16} - H_0 = 4512,2 \pm 11,3 \text{ } \textit{кал/моль}.$$

Значение энтропии, полученное в (4), было

$$S^0_{298,16} = 38,50 \text{ } \textit{кал/град.моль}.$$

Разница составляет 0,83 *кал/град.моль*. Согласно нашему подсчету разница в 0,50 падает на область ниже 30° К и связана с тем, что авторы [4] закончили измерения при температуре 16° К и экстраполировали от нее к абсолютному нулю. Остальная разница в основном связана с расхождением выше 260° К.

## Выводы

1. Измерены теплоемкости хлорида и иодида кадмия в области температур от 100 до 300° К.

2. Получены значения энтропии и энтальпии хлорида кадмия при стандартной температуре

$$S^0_{298,16} = 27,55 \pm 0,08 \text{ } \textit{кал/град.моль},$$
$$H^0_{298,16} - H_0 = 3791,3 \pm 11,4 \text{ } \textit{кал.моль}.$$

3. При помощи данных А. Н. Крестовникова и Г. А. Каретникова получены приближенные значения энтропии и энтальпии хлорида кадмия при температуре плавления:

$$S_{841,2^\circ \text{К(тв)}} = 48,09 \text{ } \textit{кал/град.моль},$$
$$H_{841,2^\circ \text{К(тв)}} - H_0 = 14789 \text{ } \textit{кал/моль}.$$

4. Значения энтропии и энтальпии иодида кадмия при стандартной температуре

$$S^0_{298,16} = 37,67 \pm 0,09 \text{ } \textit{кал/град.моль},$$
$$H_{298,16} - H_0 = 4512,2 \pm 11,3 \text{ } \textit{кал/моль}.$$

5. Измерения теплоемкости иодида кадмия в области 260—275° К, проведенные на двух различных образцах квалификации «ч. д. а.», показали отсутствие аномалий в теплоемкости при температурах 267—270° К. Это позволяет заключить, что неуверенная аномалия кривой теплоемкости $CdJ_2$ вблизи 270° К [4] не имеет отношения к теплоемкости его кристаллической решетки.

Поступила
4.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. С. Ицкевич, П. Г. Стрелков, Ж. эксперим. и теор. физ., 32, 46 1957.
2. Е. С. Ицкевич, П. Г. Стрелков, Докл. АН СССР, 106, 805, 1956.
3. А. Н. Крестовников, Г. А. Каретников, Редкие металлы, № 35, 1935.
4. A. S. Dworkin, D. J. Sasmor, E. R. van Artsdalen, J. Am Chem. Soc., 77(5), 1304, 1955.

---

## THERMODYNAMIC STUDIES AT LOW TEMPERATURES. VIII. THE HEAT CAPACITY OF CADMIUM CHLORIDE AND IODIDE BETWEEN 1.6 AND 300° K. THE ENTHALPY AND ENTROPY OF $CdCl_2$ AND $CdI_2$ AT 298.16° K

*E. S. Itskevich* and *P. G. Strelkov (Moscow)*

Summary

The heat capacity of cadmium chloride and iodide at 100 to 300° K has been mea sured with the objective of obtaining data on the entropy and enthalpy. From the re sults of this and the previous work (measurement of the heat capacity of these salts withi the range of 1.6 to 100° K) the entropy and enthalpy at 298.16° K have been calcu lated, giving values of 27.55 cal/deg. mole and 3791.3 cal/mole for the chloride and 37.6 cal/deg. mole and 4512.2 cal/mole for the iodide. With the aid of the data of Karetnikov and Krestovnikov approximate values have been obtained for the entropy and enthalpy of cadmium chloride at the melting point (841.2° K), viz., 48.09 cal/deg. mole and 1478 cal/mole.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
. XXXIII 1959 № 7

# ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ ИЗ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ

*Н. Н. Грязев и А. В. Киселев*

В литературе имеется большое число работ по адсорбции органических веществ на разнообразных адсорбентах из бинарных растворов. Значительно сложнее изучение адсорбции из растворов, содержащих три и более компонентов. В немногочисленных опубликованных исследованиях приводятся лишь отдельные точки, преимущественно при небольших равновесных концентрациях [1—5]. В этих работах концентрация одного из компонентов смеси практически оставалась постоянной.

Изучение адсорбции из тройных и более сложных растворов представляет большой теоретический интерес. Оно должно помочь понять механизм многочисленных практически весьма важных адсорбционных процессов, в которых происходит одновременная адсорбция нескольких веществ. Наряду с успешно развивающейся адсорбционной хроматографией многокомпонентных смесей, необходимо изучение адсорбционных равновесий — изотерм адсорбции компонентов из таких смесей. В настоящей работе изучены изотермы адсорбции следующих трехкомпонентных жидких растворов: цетан + уксусная кислота + лауриновая кислота, цетан + уксусная кислота + пальмитиновая кислота и цетан + уксусная кислота + α-метилнафталин. Эти системы были выбраны по двум соображениям. Во-первых, для моделирования условий адсорбционной регенерации минеральных масел (цетан и α-метилнафталин моделируют углеводородную часть легких фракций трансформаторного и турбинного масел, а жирные кислоты моделируют низко- и высокомолекулярные продукты окисления). Во-вторых, уксусная кислота была выбрана в качестве вещества, ограниченно растворимого в цетане, а лауриновая и пальмитиновая — в качестве веществ, неограниченно растворимых в цетане. Добавление высокомолекулярных кислот и α-метилнафталина к цетану в достаточных количествах приводит к неограниченной растворимости уксусной кислоты. Таким образом, имелась возможность исследовать влияние изменений условий объемной растворимости трехкомпонентных растворов на их адсорбцию.

## Экспериментальная часть

Адсорбенты. Были использованы одна из наиболее активных волжских опок (№ 120 из района села Каменный Яр Сталинградской области) и промышленный образец силикагеля КСК (образец 4). Оба адсорбента были ранее применены одним из нас в ряде адсорбционных процессов [6—8]. Удельная поверхность $s$ для опоки №120, рассчитанная по БЭТ из изотермы адсорбции паров азота, оказалась равной 107 $м^2/г$. Характер кривых распределения указывает на то, что опока № 120 относится к адсорбентам четвертого структурного типа по нашей классификации [9], т. е. к неоднороднопористым, однако, на кривой распределения в интервале значений эффективных диаметров 100—110 Å имеется заметный максимум, т. е. в этой опоке более развиты поры таких размеров. Аналогичная картина распределения объема пор по радиусам для некоторых волжских опок получена в работах [10, 11]*.

* В [10,11] была использована несколько заниженная величина площади, занимаемой молекулой бензола в плотном монослое.

Удельная поверхность силикагеля КСК-4 была определена из изотермы адсорбции паров метанола [12], снятой нами на гравиметрической установке ($s = 290$ *м²/г*, $s' = 295$ *м²/г*). На кривой распределения объема пор по размерам для этого силикагеля имеется отчетливо выраженный максимум, соответствующий порам с диаметрами горл около 100 Å. Для опытов по адсорбции из растворов адсорбенты предварительно измельчались и отбиралась фракция, проходящая через сито в 90 меш, после чего адсорбенты подвергались термической активации на воздухе при температуре 200° С в течение двух часов.

Характеристика примененных углеводородов и органических кислот. Цетан. Мы использовали цетан, применяемый в промышленности как эталон для определения цетановых чисел. После выдерживания над опокой или силикагелем в течение нескольких месяцев и последующей перегонки под вакуумом цетан имел следующие константы: т. кип. 286—287° С (760 *мм*); т. кип. 152—153° С (12 *мм*); т. пл. 16—18° С; $d_4^{20}$ 0,7734; $n_D^{20}$ 1,4350. Литературные данные [13]: т. кип. 287,1° С (760 *мм*); т. пл. 16,5—18,1° С; $d_4^{20}$ 0,7734—0,7751; $n_D^{20}$ 1,4345—1,4352.

α-Метилнафталин подвергался такой же очистке, как и цетан: т. кип. 243—245° С (760 *мм*); т. кип. 130—132° С (30 *мм*); $d_4^{20}$ 1,0012; $n_D^{20}$ 1,6131; литературные данные [14]: т. кип. 244,6° С (760 *мм*); $d_4^{20}$ 1,00; $n_D^{20}$ 1,618.

Уксусная кислота. Безводная уксусная кислота была получена из уксусного ангидрида и ледяной уксусной кислоты. После двукратного вымораживания она была перегнана. Т. кип. 118—118,5° С (760 *мм*); т. пл. 16° С; $d_4^{20}$ 1,0478; $n_D^{20}$ 1,3721. Литературные данные [14]: т. кип. 118,1° С (760 *мм*); т. пл. 16,7° С; $d_4^{20}$ 1,049; $n_D^{20}$ 1,3715.

Лауриновая кислота имела т. пл. 43—44° С (по [13] 44° С).

Пальмитиновая кислота плавилась при температуре 63—64° С (по [13] 63—64° С).

Проведение опытов и методы анализа смесей. Адсорбционные опыты проводились по принятой в лаборатории адсорбции Московского университета методике [15]. К навескам адсорбента (0,5—2 *г*), помещенным в ампулы, добавлялось определенное количество раствора (5—10 *мл*). Запаянная ампула после этого встряхивалась в водяном термостате при температурах 20±0,1 или 60±0,1° С до достижения равновесия. После достижения равновесия встряхивание прекращалось, и ампула оставалась в покое в термостате 1—2 часа, затем раствор по возможности быстро отделялся от адсорбента и центрифугировался для отделения от следов взмученного адсорбента.

Анализ бинарных растворов. Бинарные растворы: цетан + + уксусная кислота; цетан + лауриновая кислота и цетан + пальмитиновая кислота анализировались при помощи интерферометра ИТР-2. Для анализа смеси цетан + α-метилнафталин была использована большая разница в их показателях преломления $n_D^{20}$ (1,4350 и 1,6131 соответственно), так что величины $n_D^{20}$ можно было определять при помощи рефрактометра ИРФ-22. Предварительно была снята кривая зависимости $n_D^{20}$ от концентрации α-метилнафталина в смеси цетан + α-метилнафталин.

Анализ трехкомпонентных растворов.

1) Цетан + уксусная кислота + лауриновая кислота. Для анализа нами была использована различная растворимость этих компонентов в воде. При взбалтывании смеси с водой уксусная кислота полностью переходит в водный слой, а растворимость в последнем лауриновой кислоты и цетана настолько ничтожна, что практически не влияет на показания такого чувствительного прибора, как интерферометр. Так, показания интерферометра с водой или цетаном не изменялись после взбалтывания воды с цетаном и с раствором цетан + лауриновая кислота. Показания интерферометра с водным раствором уксусной кислоты в кювете (с концентрацией не выше 1—1,5 *моль/л*) не изменялись после взбалтывания этого раствора с цетаном и с раствором цетан + лауриновая кислота. Таким образом, раствор в цетане содержал лишь лауриновую кислоту, уксусная кислота полностью извлекалась водой. После ряда уточнений для анализа была использована следующая методика (пригодная для смесей с концентрацией уксусной кислоты до 1,5 *моль/л*): к 5 *мл* исследуемой смеси добавлялось 25 *мл* дистиллированной воды. Полученная смесь взбалтывалась при комнатной температуре при помощи механической мешалки в течение 30 мин. Затем водный слой отделялся, центрифугировался, и содержание в нем уксусной кислоты определялось интерферометром. Содержание лауриновой кислоты в цетановом слое, после центрифугирования, также определялось интерферометром. Определение концентраций интерферометром производилось при помощи соответствующих калибровочных кривых.

2) Цетан + уксусная кислота + пальмитиновая кислота. Анализ этой тройной смеси проводился аналогичным способом. Однако при комнатной температуре из растворов выпадали кристаллы пальмитиновой кислоты, и это создавало серьезные трудности при проведении анализа. В связи с этим анализ проводился при повышенных температурах. Была проверена полнота извлечения уксусной кислоты из тройной

еси. Доказано, что водные растворы уксусной кислоты практически не растворяли ух других компонентов смеси. Методика анализа тройной смеси: к 5 *мл* раствора бавлялось 25 *мл* дистиллированной воды. Смесь нагревалась до 60° С и в нагретом стоянии взбалтывалась. Водный слой после этого отделялся и анализировался на держание уксусной кислоты при помощи интерферометра. При анализе смеси цен + пальмитиновая кислота в термостате интерферометра и в кювете поддерживась температура 40±1° С. При этом раствор тавался во время определения прозрачным и происходило выделение кристаллов пальминовой кислоты. Следует отметить, что при нцентрации пальмитиновой кислоты выше 0—150 *ммоль/л* надо поддерживать в термостаинтерферометра более высокую температуру, о без серьезных изменений в конструкции интерферометра ИТР-2 сделать трудно. В связи с этим я данной смеси мы ограничились исследоваем изотермы адсорбции пальмитиновой кислоопри концентрациях, не превышающих 100 *моль/л*.

3) Для анализа тройной смеси цетан + уксусная кислота + α-метилнафталин также ла использована растворимость уксусной кисты в воде. Однако оказалось, что в водных створах уксусной кислоты α-метилнафталин стично растворим. Растворимость его увеливается с концентрацией уксусной кислоты ($CH_3COOH$) в тройной смеси. Нами был построен либровочный график для определения концентации уксусной кислоты в водных вытяжках из ойных смесей (рис. 1). По оси $AC$ отложены казания барабана интерферометра; по оси $AB$— нцентрация уксусной кислоты $c_2$. На графике ображена серия калибровочных линий, каждая которых соответствует определенной постоянй концентрации α-метилнафталина $c_3$, от 0 до 1 *моль/л*—концентрации чистого α-метилнафталина. Значения этих концентраций указаны на и $C'C''$. Таким образом линия $A'C'$ соответствует нцентрации $c_{2(CH_3COOH)}$ водной вытяжке, деланной из бинарной смеси уксусная кисло+ α-метилнафталин (без цетана); линия $B'C''$ответствует концентрациям $c_{2(CH_3COOH)}$ в одной вытяжке для бинарной смеси уксусная ислота + цетан (без α-метилнафталина). Все инии, расположенные между $A'C'$ и $B'C''$, соответствуют значениям $c_2$ для водных вытяжек из ройной смеси (при соответствующих постоянных начениях $c_{3(\alpha\text{-}CH_3C_{10}H_7)}$. Эта методика анализа была проверена на ряде смесей известного остава. Можно полагать, что подобная методика определения состава тройных систем ожет быть применима и в ряде других случаев. При построении калибровочной крий рефрактометра для смеси α-метилнафталин + цетан незначительная растворимость α-метилнафталина в воде была учтена: эти смеси предварительно взбалтывались водой в тех же условиях, что и тройные смеси.

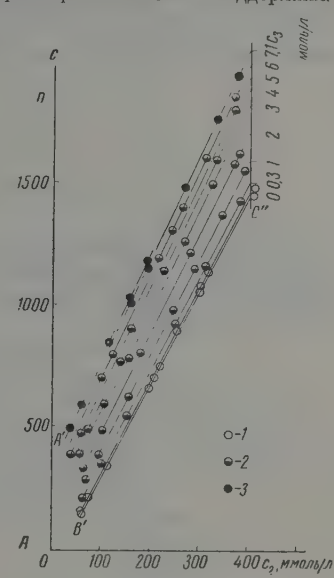



Рис. 1. Калибровочные кривые для определения равновесных концентраций уксусной кислоты в смеси с цетаном и α-метилнафталином: *1* — для водных вытяжек из смеси цетан + уксусная кислота; *2* — для водных вытяжек из тройной смеси; *3* — для водных вытяжек из смеси уксусная кислота + α-метилнафталин

Обработка результатов. На основании результатов анализов кажой тройной смеси мы вычисляли величину адсорбции (избытка) $x_i^{v}$ [16], принимая, то данный компонент $i$ адсорбируется из определенного объема раствора (в нашем лучае содержащего три компонента). Расчет производился по обычной формуле [15], рименительно к системе из трех компонентов. Так в расчете на 1 *г* адсорбента:

$$x_2^{(v)} = \frac{(c_2^0 - c_2)\,v}{m} \quad (1)$$

$$x_3^{(v)} = \frac{(c_3^0 - c_3)\,v}{m}, \quad (2)$$

е $x_2^{(v)}$ и $x_3^{(v)}$ — величины адсорбции компонентов 2 и 3 в *ммоль/г*, $c_2^0$ и $c_3^0$ — исодные концентрации компонентов 2 и 3 в *ммоль/л*, $c_2$ и $c_3$ — равновесные концентрации компонентов 2 и 3 в *ммоль/л*, $v$ — объем раствора в миллилитрах, $m$ — вес дсорбента в граммах. В расчете на единицу поверхности

$$\Gamma_2^{(v)} = \frac{x_2^{(v)}}{s}\cdot 10^3 = \frac{(c_2^0 - c_2)\,v\cdot 10^3}{sm} \quad (3)$$

и

$$\Gamma_3^{(v)} = \frac{x_2^{(v)}}{s} \cdot 10^3 = \frac{(c_2^0 - c_2)\, v \cdot 10^3}{sm}, \qquad (4$$

где $\Gamma_2^{(v)}$ и $\Gamma_3^{(v)}$ — абсолютные величины адсорбции компонентов 2 и 3 в *μмоль / м²*
$s$ — удельная поверхность адсорбента в *м² / г*.

Известный интерес представляет определение суммарной адсорбции двух компо-нентов тройной смеси. Эта величина определялась по уравнениям:

$$x_\Sigma^{(v)} = x_2^{(v)} + x_3^{(v)} = \frac{v}{m}\left[(c_2^0 + c_3^0) - (c_2 + c_3)\right] \qquad (5$$

и

$$\Gamma_\Sigma^{(v)} = \Gamma_2^{(v)} + \Gamma_3^{(v)} = \frac{x_2^{(v)} + x_3^{(v)}}{s} \cdot 10^3. \qquad (6$$

Так как каждая из полученных нами величин $x_2^{(v)}$, $x_3^{(v)}$, $\Gamma_2^{(v)}$, $\Gamma_3^{(v)}$, $x_\Sigma^{(v)}$ и $\Gamma_\Sigma^{(v)}$ зависит в общем случае от двух переменных (концентраций двух компонентов), то изотермы адсорбции и трехкомпонентных растворов изображаются поверхностями в простран-ственных диаграммах.

## Обсуждение результатов

Адсорбция из трехкомпонентного раствора цетан + уксусная кислота + лауриновая кислота [17]. На рис. 2 приведена пространственная изотерма адсорбции ук-

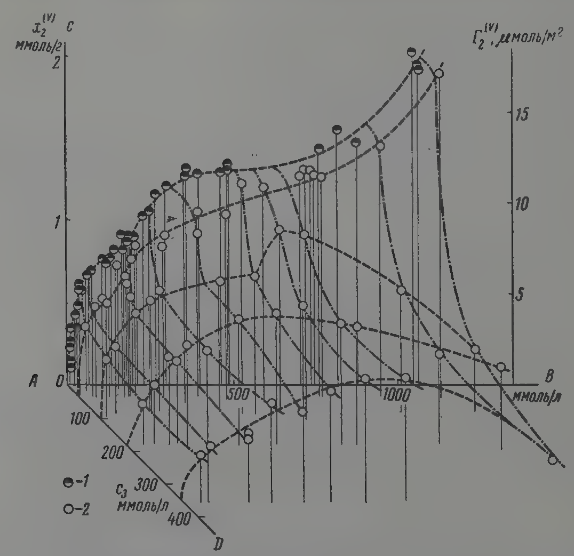



Рис. 2. Пространственная изотерма адсорбции уксусной кислоты из тройной смеси: цетан + уксусная кислота + лауриновая кислота: *1* — адсорбция уксусной кислоты из цетана; *2* — адсорбция уксусной кислоты из тройной смеси

сусной кислоты из вышеуказанной тройной смеси при температуре 60° С на опоке № 120. На плоскости *AB* изображена изотерма адсорбции уксусной кислоты из цетана (в отсутствие лауриновой кислоты). Интерпретация волнообразного характера этой кривой приведена в одной из предыдущих работ [18]. Присутствие лауриновой кислоты оказывает большое влияние как на величину адсорбции, так и на форму изотерм (при $c_{2(CH_3COOH)} = \mathrm{const}$ или $c_{3(C_{11}H_{23}COOH)} = \mathrm{const}$). Точки, расположенные на поверхности, по-

зывают величину адсорбции $x_2^{(v)}$ и $\Gamma_2^{(v)}$ уксусной кислоты из тройной сме-
. При адсорбции уксусной кислоты из бинарной смеси с цетаном или в
исутствии лишь небольших количеств $C_{11}H_{23}COOH$ (при $c_3 < 100$ *ммоль/л*)
отермы имеют S-образный характер (система с ограниченной раствори-

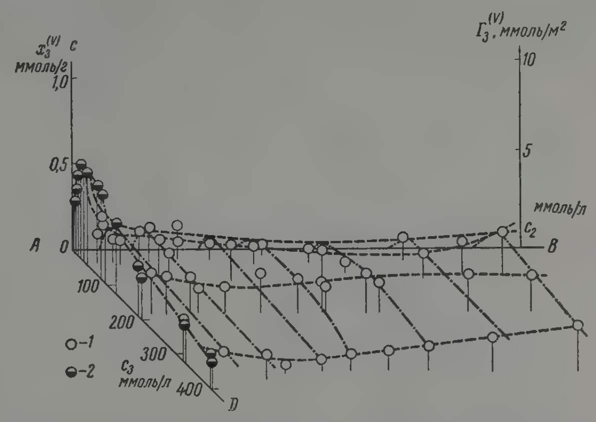



Рис. 3. Пространственная изотерма лауриновой кислоты из тройной смеси: *1* — адсорбция лауриновой кислоты из тройной смеси; *2* — адсорбция лауриновой кислоты из цетана

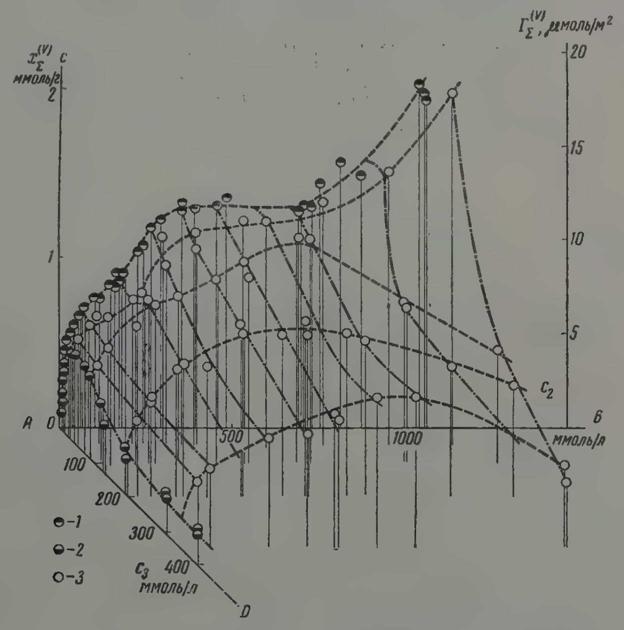



Рис. 4. Пространственная изотерма адсорбции уксусной кислоты и лауриновой кислоты из тройной смеси: *1* — адсорбция уксусной кислоты из цетана; *2* — адсорбция лауриновой кислоты из цетана; *3* — адсорбция уксусной и лауриновой кислот из цетана

мостью). При больших величинах $c_3$ данная система становится неограниченно растворимой, и изотермы (при $c_3$ = const) проходят через максимум. По мере увеличения равновесных концентраций лауриновой кисло-

ты адсорбция уксусной кислоты снижается, особенно сильно при $c_3 = 100-200$ *ммоль/л*.

На рис. 3 приведены для той же тройной смеси значения $x_3^{(v)}$ и $\Gamma_3^{(v)}$. На плоскости *CAD* приведена изотерма адсорбции лауриновой кислоты из цетана. Так как лауриновая кислота неограниченно растворима в цетане, то изотерма проходит через максимум с последующим медленным падением. Точки, расположенные на поверхности, показывают величину

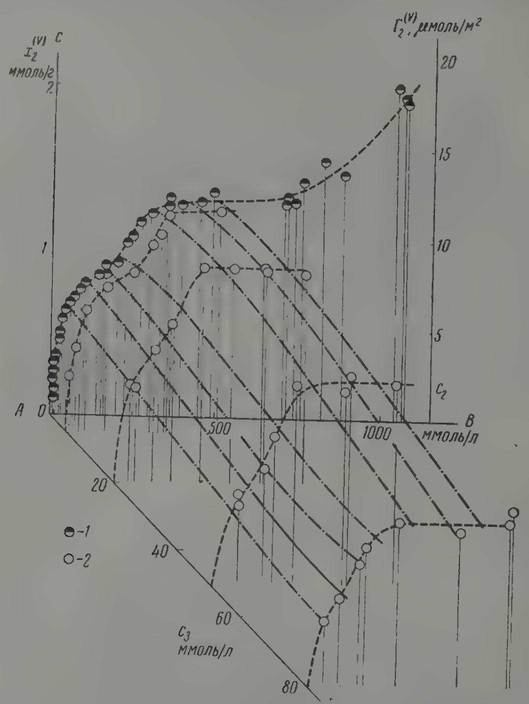



Рис. 5. Изотерма адсорбции уксусной кислоты из тройной смеси: цетан + уксусная кислота + пальмитиновая кислота (обозначения см. рис. 2)

адсорбции $x_3^{(v)}$ и $\Gamma_3^{(v)}$ лауриновой кислоты из тройной смеси. Адсорбция лауриновой кислоты при небольших значениях $c_3$ с ростом $c_2$ довольно быстро падает, но затем по мере увеличения $c_2$ при $c_3 = \text{const}$ адсорбция даже возрастает, по-видимому, за счет уменьшения адсорбции уксусной кислоты, которая, пройдя максимум, падает (рис. 2). При $c_2 = \text{const}$ значения $x_3^{(v)}$ проходят через максимум, причем сохраняется тот же характер изотермы адсорбции лауриновой кислоты, как и в отсутствие уксусной кислоты. Однако положение максимума на каждой из изотерм ниже, чем в случае адсорбции одной лауриновой кислоты благодаря адсорбции уксусной кислоты.

На рис. 4 приведена изотерма адсорбции обеих кислот из тройной смеси. По оси *AC* отложены суммарные значения $x_2^{(v)} + x_3^{(v)}$ (5) и $\Gamma_2^{(v)} + \Gamma_3^{(v)}$ (6). На плоскостях *CAB* и *CAD* приведены, соответственно, изотермы адсорбции уксусной кислоты и лауриновой кислоты из бинарных растворов в цетане. Общий характер изотерм адсорбции при $c_2 = \text{const}$ или $c_3 = \text{const}$ остается качественно таким же, как и на рис. 2. Это объясняется тем, что адсорбция уксусной кислоты по своей величине зна-

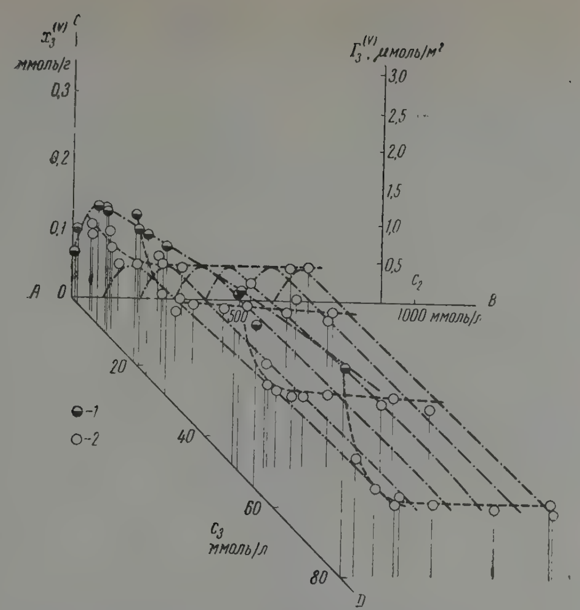



Рис. 6. Изотерма адсорбции пальмитиновой кислоты из тройной смеси: *1* — адсорбция пальмитиновой кислоты из цетана; *2* — адсорбция пальмитиновой кислоты из тройной смеси

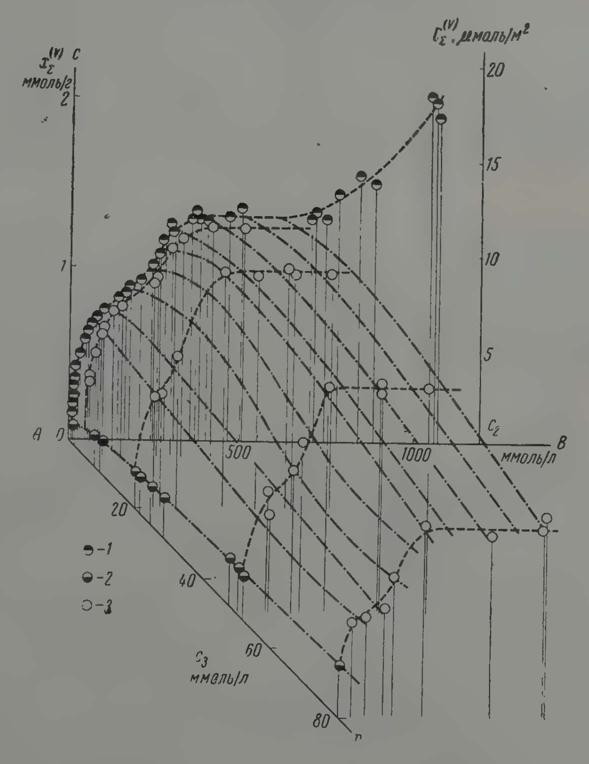



Рис. 7. Изотерма адсорбции $x_\Sigma^{(v)}$ и $\Gamma_\Sigma^{(v)}$ из тройной смеси: *1* — адсорбция уксусной кпглоты из цетана; *2* — адсорбция пальмитиновой кислоты из цетана; *3* — адсорбция $x_\Sigma^{(v)}$ и $\Gamma_\Sigma^{(v)}$ из тройной смеси

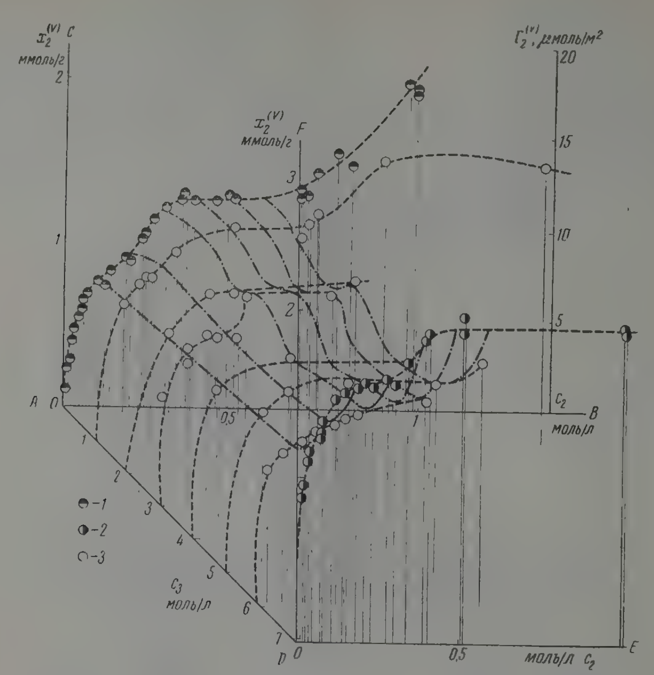



Рис. 8. Пространственная изотерма адсорбции уксусной кислоты из тройной смеси цетан + уксусная кислота + α-метилнафталин на опоке № 120: *1* — адсорбция уксусной кислоты из цетана; *2* — адсорбция уксусной кислоты из α-метилнафталина; *3* — адсорбция уксусной кислоты из тройной смеси

чительно превосходит адсорбцию лауриновой кислоты. Наблюдается аналогичное изменение характера изотерм (при $c_3 = \text{const}$) из S-образного (ограниченно растворимая система) в изотермы, проходящие через максимум (неограниченно растворимая система).

Адсорбция на опоке № 120 из раствора цетан + уксусная кислота + пальмитиновая кислота. В связи с ука-

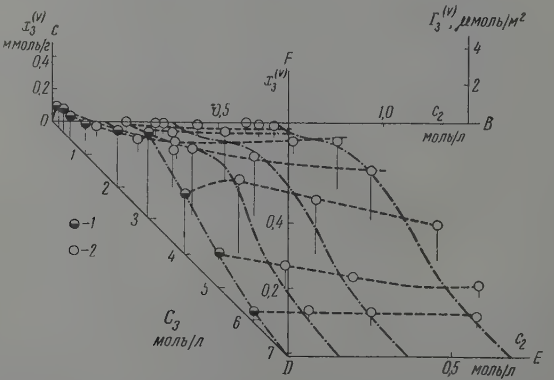



Рис. 9. Изотерма адсорбции α-метилнафталина: *1* — адсорбция α-метилнафталина из цетана; *2* — адсорбция α-метилнафталина из тройной смеси

…нными выше затруднениями изотерма адсорбции для этой смеси была …та для относительно небольшого интервала равновесных концентраций …я уксусной кислоты до $c_2 \approx 500$ *ммоль/л* и для пальмитиновой кисло… до $c_3 \approx 80$ *ммоль/л*). Изотермы адсорбции уксусной кислоты приведе… на рис. 5. Характер изотерм при $c_3 = \text{const}$ сохраняется таким же, … и для бинарной смеси цетан + уксусная кислота, наблюдается лишь …начительное снижение величины $x_2^{(v)}$ по мере увеличения концентра… пальмитиновой кислоты (при $c_2 = \text{const}$).

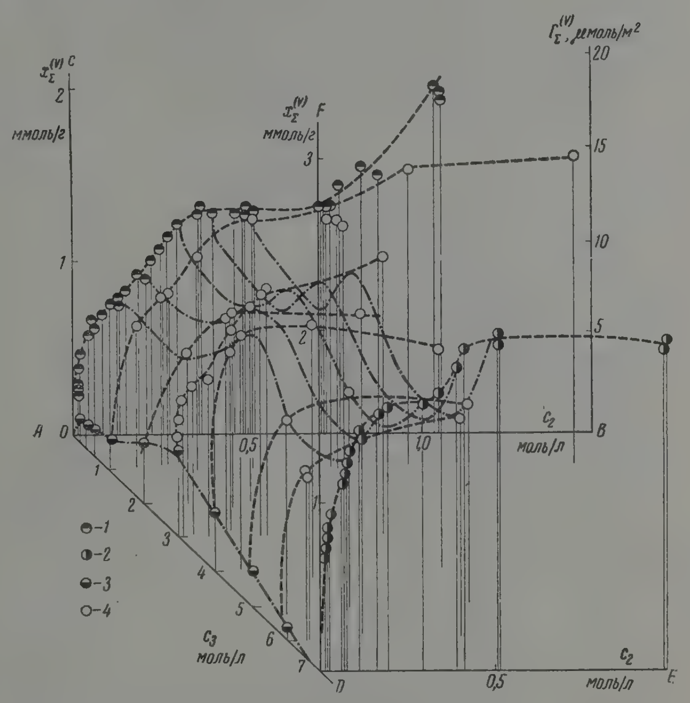



Рис. 10. Изотерма адсорбции уксусной кислоты и α-метилнафталина из тройной смеси на опоке № 120: *1* — адсорбция уксусной кислоты из цетана; *2* — адсорбция уксусной кислоты из α-метилнафталина; *3* — адсорбция α-метилнафталина из цетана; *4* — $x_\Sigma^{(v)}$ и $\Gamma_\Sigma^{(v)}$ для тройной смеси

На рис. 6 приведена пространственная изотерма адсорбции пальмити…овой кислоты из тройной системы. На плоскости *CAD* приведена изотер…а адсорбции пальмитиновой кислоты из цетана (при $c_2 = 0$). Эта изотерма …олжна проходить через максимум (неограниченно растворимая система). …днако нами этот максимум не был достигнут, так как снят был лишь …ачальный участок изотермы. Большое влияние на величину адсорбции …$^{(v)}$ оказывает присутствие уксусной кислоты. Величина адсорбции $x_3^{(v)}$ …о мере увеличения концентрации уксусной кислоты быстро падает в два…ри раза. Это указывает на то, что поверхность опоки преимущественно …окрывается молекулами уксусной кислоты, которые вытесняют с поверх…ости молекулы пальмитиновой кислоты. Дальнейшее увеличение концен…рации уксусной кислоты от 100 до 500 *ммоль/л* мало сказывается на …еличине адсорбции $x_3^{(v)}$, которая для этого интервала концентраций ос…ается практически постоянной (при $c_3 = \text{const}$).

Суммарная адсорбция кислот $x_\Sigma^{(v)}$ показана на пространственной изо…ерме рис. 7. В связи с тем, что величина адсорбции пальмитиновой

кислоты намного меньше, чем уксусной, общий характер изотермы ост[…]ется примерно таким же, как и для изотермы уксусной кислоты (рис. 5[…]). Значения $x_{\Sigma}^{(v)}$ при концентрациях $c_2$ от 400 до 700 *ммоль/л* (при разн[…] $c_3$) остаются близкими Это указывает на то, что общее количество мол[…]кул, адсорбированных на 1 *г* адсорбента уже близко к постоянной вел[…]

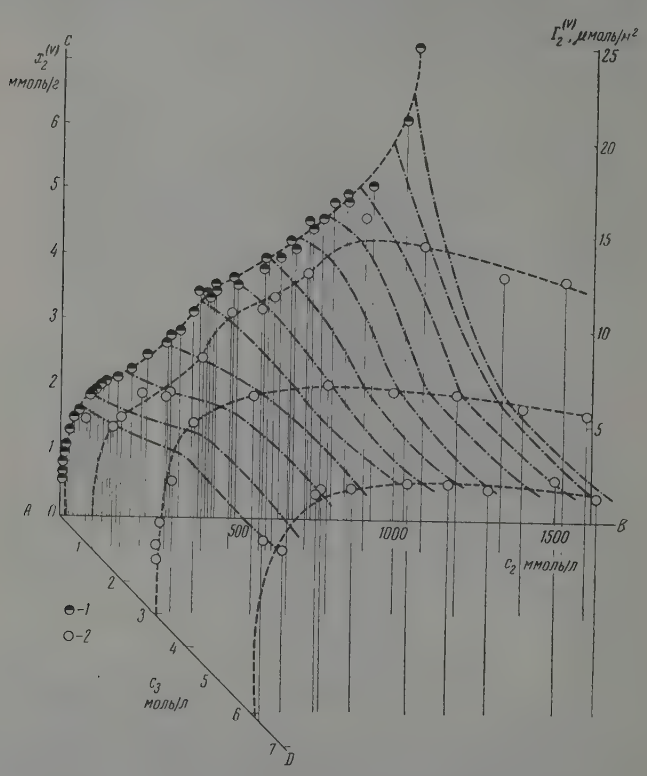



Рис. 11. Изотерма адсорбции уксусной кислоты из тройной смеси на силикагеле КСК (обозначения см. рис. 8)

чине, однако для подробного выяснения этого вопроса следует от величин адсорбции (избытка) перейти к величинам полного содержания компонентов в объеме поверхностного слоя [16].

Адсорбция на опоке № 120 при 60° С из раствора цетан + + уксусная кислота + α-метилнафталин. Изотерма адсорбции уксусной кислоты ограничена в пространстве четырьмя плоскостями (рис. 8). На плоскости *CAB* приведена изотерма адсорбции уксусной кислоты из цетана (при $c_3 = 0$). Кривая, изображенная на плоскости *FDE*, является изотермой адсорбции уксусной кислоты из α-метилнафталина (при $c_1 = 0$). Точки, расположенные на поверхности, показывают величину адсорбции $x_2^{(v)}$ из тройной смеси. Довольно сложный вид имеют изотермы адсорбции уксусной кислоты при $c_2 = \text{const}$. Обращает на себя внимание резкий подъем при переходе от $c_2 = 6000$ *ммоль/л* к чистому α-метилнафталину, однако это требует дополнительного исследования. Изотермы $x_2^{(v)}$ при $c_3 = \text{const}$ меняют свой характер при переходе от цетана к α-метилнафталину. Так изотерма из S-образной для бинарной смеси уксусная кисло-

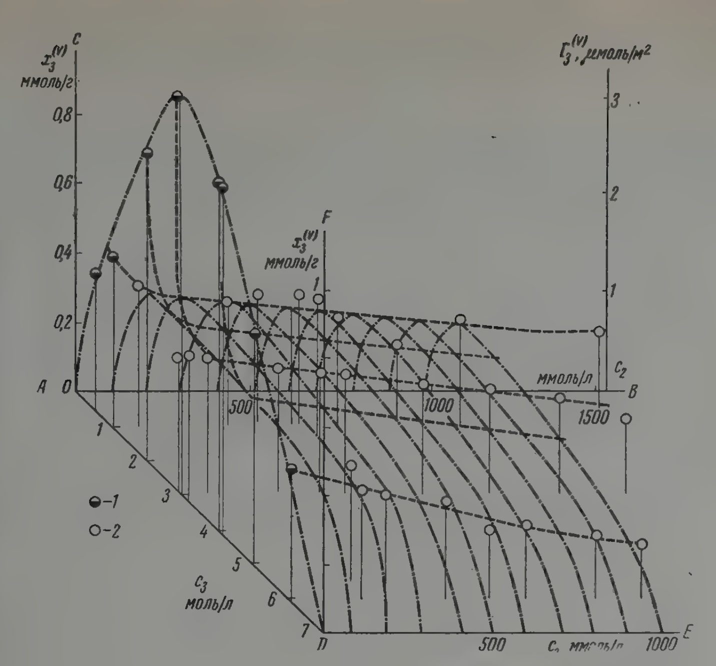



Рис. 12. Изотерма адсорбции α-метилнафталина из тройной смеси на силикагеле КСК (обозначения см. рис. 9)

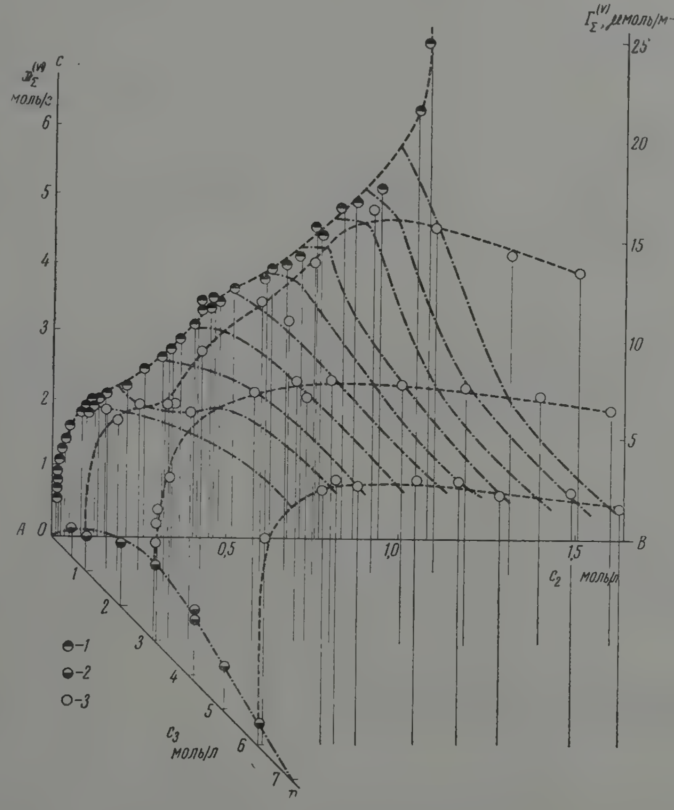



Рис. 13. Изотерма адсорбции $x_\Sigma^{(v)}$ и $\Gamma_\Sigma^{(v)}$ на силикагеле КСК (обозначения см. рис. 10)

та + цетан при добавлении α-метилнафталина переходит в изотерм[у], проходящую через максимум. Однако вид этих изотерм несколько отли[-]чается от обычно приводимых в литературе тем, что в начальной части он[и] имеют волнообразный характер. Этот волнообразный характер связа[н] с переориентацией молекул адсорбата [15], который в этом случае вызы[-]вается ассоциацией молекул уксусной кислоты в димеры [18].

Пространственная изотерма адсорбции α-метилнафталина из тройно[й] смеси приведена на рис. 9. Системы цетан + α-метилнафталин и цетан + + уксусная кислота+α-метилнафталин имеют неограниченную раствори[-]мость, и все изотермы при $c_2$ = const проходят через максимум. Величин[а] адсорбции $x_3^{(v)}$ при $c_3$ = const снижается по мере увеличения равновесны[х] концентраций уксусной кислоты. Особенно заметным это снижение яв[-]ляется при относительно небольших значениях $c_3$ (до 1000 *ммоль/л*).

Суммарные значения адсорбции уксусной кислоты и α-метилнафта[-]лина $x_\Sigma^{(v)}$ и $\Gamma_\Sigma^{(v)}$ приведены на рис. 10. Изотермы адсорбции при $c_2$ = cons[t] имеют характерный седлообразный вид с двумя минимумами и макси[-]мумом в средней части. Этот максимум соответствует максимуму на изо[-]термах адсорбции $x_3^{(v)}$ и $\Gamma_3^{(v)}$ (рис. 9).

Адсорбция на силикагеле КСК-4 при 20° из раствор[а] цетан + уксусная кислота + α-метилнафталин. На рис. 11–13 приведены изотермы адсорбции $x_2^{(v)}$ и $\Gamma_2^{(v)}$, $x_3^{(v)}$ и $\Gamma_3^{(v)}$, $x_\Sigma^{(v)}$ и $\Gamma_\Sigma^{(v)}$ дл[я] данной тройной смеси. Общий характер изотерм адсорбции примерн[о] такой же, как и в случае адсорбции на опоке № 120. Однако величин[а] адсорбции $x_2^{(v)}$, $x_3^{(v)}$ и $x_\Sigma^{(v)}$ значительно больше, так как силикагель имее[т] удельную поверхность, в три раза большую, чем опока. Обращает н[а] себя внимание резкое снижение величины адсорбции α-метилнафталин[а] в присутствии уксусной кислоты (рис. 12). При сравнении абсолютны[х] изотерм ($\Gamma_2^{(v)}$ $\Gamma_3^{(v)}$ и $\Gamma_\Sigma^{(v)}$) опоки и силикагеля нетрудно убедиться, чт[о] соответствующие изотермы близки друг к другу, несмотря на то, чт[о] они снимались при различных температурах. Дальнейшее обсуждени[е] полученных изотерм будет дано в следующей статье.

Авторы выражают благодарность Е. В. Храповой за помощь при сня[-]тии изотермы адсорбции паров азота.

## Выводы

1. Сняты изотермы адсорбции отдельных компонентов из ряда трой[-]ных систем на каменноярской опоке и крупнопористом силикагеле и по[-]строены пространственные изотермы адсорбции для тройных систем: це[-]тан + уксусная кислота + лауриновая кислота, цетан + уксусная кис[-]лота + пальмитиновая кислота и цетан + уксусная кислота + α-метил[-]нафталин.

2. Введение третьего компонента в бинарную смесь влияет на вели[-]чину адсорбции и изменяет характер изотерм адсорбции. В связи с изме[-]нением растворимости компонентов смеси от ограниченной к неограничен[-]ной изотермы из S-образных переходят в изотермы, проходящие через ма[-]ксимум. В изученных случаях компонент, лучше адсорбирующийся и[з] бинарной смеси, сильнее адсорбируется и из тройной смеси.

3. Абсолютные изотермы адсорбции для опоки и силикагеля близк[и].

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
9.I.1958

## ЛИТЕРАТУРА

H. Freundlich u. M. Masius, V Bemmelen, V Festschrift, 88, 1910.
P. Rona u. Tôht, Biochem. Zt., 64, 288, 1914.
G. Papps, a. D. F. Othmer, Industr. and Engng. Chem., 5, 430, 1944.
Н. Ф. Ермоленко, Изв. АН БССР, 3, 229, 1944.
Н. Н. Грязев и С. М. Раховская, Сб. Тр. Конференции по адсорбции при МГУ, стр. 196, 1957.
Н. Н. Грязев, С. М. Раховская и Б. Н. Трахтман, Электр. станции, 12, 33, 1954.
Н. Н. Грязев, С. М. Раховская и Б. Н. Трахтман, Сб. Научн. сооб. Сарат. автодор. ин-та, 2, 33, 1955.
Н. Н. Грязев и С. М. Раховская, Научн. ежегодник СГУ, 570, 1955.
А. В. Киселев, Ж. физ. химии, 23, 452, 1949.
Ф. А. Слисаренко, С. И. Сорокин, Е. И. Тимофеева и В. А. Забелин, Сб. «Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции», Изд-во МГУ, 1957, стр. 189.
Ф. А. Слисаренко, С. И. Сорокин, Е. И. Тимофеева и В. А. Забелин, Ж. прикладной химии, 30, 1127, 1957.
Л. Н. Соболева, А. В. Киселев, Ж. физ. химии, 32, 49, 1959.
Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, Гостоптехиздат, 1953.
Справочник химика, т. II, Госхимиздат, 1951.
А. В. Киселев и И. В. Шикалов, Ж. физ. химии, 30, 94, 1956.
А. В. Киселев, Успехи химии, 25, 705, 1956.
Н. Н. Грязев, Докл. АН СССР, 118, 121, 1958.
Н. Н. Грязев, Докл. АН СССР, 118, 317, 1958.

---

## ISOTHERMS OF ADSORPTION FROM TRICOMPONENT SYSTEMS

*N. N. Gryazev* and *A. V. Kiselev* (*Moscow*)

### Summary

The isotherms of adsorption on a natural adsorbent — opok — and on a coarsely rous silica gel have been obtained for the individual components of the ternary liquid stems: cetane + acetic acid + lauric acid, cetane + acetic acid + palmitic acid l cetane + acetic acid + α-methylnaphthalene. The adsorption isotherms have been resented as surfaces in tri-dimensional diagrams. The addition of the third component the binary mixture lowers the adsorption of the components from the ternary mixture compared to their adsorption from the binary one. In connection with the change in mutual solubility of the components of the mixture the character of the adsorption therm of the individual components changes from an *S*-shaped one to one passing ough a maximum. The surfaces representing the absolute isotherms of adsorption of components from the ternary mixtures are of very similar character for silica and opok.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

# КИНЕТИКА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СПЛАВНЫХ Cu—Si КОНТАКТНЫХ МАССАХ И ЕЕ СВЯЗЬ С КИНЕТИКОЙ ПРЯМОГ СИНТЕЗА ЭТИЛХЛОРСИЛАНОВ

*В. Д. Крылов, Я. И. Вабель, Ю. Н. Ефремов. А. М. Кленина и С. Л. Лельчук*

Изучение структуры Cu—Si сплавов, применяющихся в качеств одного из видов контактных масс в прямом синтезе алкил- и арилхлор силанов, позволило установить некоторые закономерности в структурны превращениях этих сплавов в ходе синтеза и их значение.

Было установлено, что все изученные Cu—Si сплавы с содержанием крем ния 13—97 вес.%, независимо от их активности в упомянутом процесс качественно не отличались между собой по фазовому составу и состояли в согласии с диаграммой состояния сплавов Cu—Si, из двух фаз: кремни и интерметаллического соединения $Cu_3Si$ (η-фаза) [1]. В процессе обработ ки сплава хлористым этилом последний весьма активно взаимодейству с кремнием η-фазы, что приводит к ее распаду и образованию кристалли ков меди.

По данным Хэрда и Рохова [2] катализатором процесса прямого синтеза алки хлорсиланов является медь, которая образует промежуточные соединения в виде а килмеди и полухлористой меди. К. А. Андрианов [3] считает, что катализатор образу алкилмедьхлорид, при распаде которого регенерируется свободная медь. А. Л. Кл банский и В. С. Фихтенгольц [4] указывают, что каталитическое действие в реакция этого типа оказывает не свободная медь, а интерметаллическое соединение меди кремния, которое в процессе синтеза распадается и вновь регенерируется. По их мн нию, в реакцию с алкилхлоридами может вступать только кремний, входящий в и терметаллическое соединение.

Имелик и Трамбуз [5], получавшие контактные массы спеканием порошков кре ния и окислов меди с последующим восстановлением их в атмосфере водорода, уст новили, что контактные массы, полученные таким путем, активны лишь при наличи в них интерметаллического соединения. Однако наблюдаются опыты, в которых, н смотря на наличие в контактной массе интерметаллического соединения, процесс ид с очень малой скоростью, либо не идет совсем. В этом случае, как было установле [1], распад $Cu_3Si$ и образование кристалликов меди происходит с гораздо меньш скоростью, по сравнению с процессом на активном сплаве.

Кинетика реакции между хлористым этилом и кремнием тесно связан со структурными превращениями, происходящими в Cu—Si сплавах пр взаимодействии последних с хлористыми алкилами.

В настоящей работе приведены данные по изучению кинетики фазовы превращений в сплавных Cu—Si контактных массах и связи этих превра щений с кинетикой прямого синтеза этилхлорсиланов.

## Экспериментальная часть

Методика. Исследовались образцы Cu—Si сплава с содержанием мед 24,7 вес. %, который приготовлялся сплавлением кремния марки КР-1 и меди марк М-2 в высокочастотной индукционной печи. Спектральный анализ сплава показа наличие в нем примесей: 1,5% Fe, 0,3% Al, 0,2% Ca и Mg. В каждом опыте в среднюю часть вертикально расположенной реакционной трубки из молибденового стекла дли ной 1000 *мм* и диаметром 30 *мм* загружалось около 20 *г* измельченного сплава (0,25— 0,5 *мм*). Схемы контроля и измерения температуры обеспечивали постоянство ее в реак ционной зоне в пределах 2°. Загруженный в реактор сплав нагревался до заданно

пературы опыта в токе сухого азота. После этого через реакционную трубку про-
ускалась газовая смесь, состоящая из 56% хлористого этила, разбавленного азотом,
орая предварительно высушивалась в колонках с хлористым кальцием и перхло-
том магния. Технический хлористый этил, применяемый в опытах, очищался пере-
нкой и имел после очистки т. кип. 12,5° и т. пл.— 138,—139°, что указывало на его
статочную чистоту. Скорость подачи хлористого этила в реактор составляла
8 *моль/мин*. Продукты реакции, состоящие из смеси этилхлорсиланов $(C_2H_5)_2SiCl_2$,
$H_5SiCl_3$, $C_2H_5SiHCl_2$ и $(C_2H_5)_2SiHCl$, в определенные моменты времени подверга-
сь гидролизу для определения количества превращенного хлористого этила. При-
ненный нами способ отбора проб обеспечивал возможность непрерывного наблю-
ния за скоростью суммарной реакции превращения хлористого этила.

При помощи вышеописанной методики исследуемые образцы Cu—Si сплава об-
батывались хлористым этилом в течение 10, 30 мин., 1, 2, 3 и 6 час. при 280,
, 325, 340 и 360° С. В каждом случае рентгеновским методом определялся коли-
ственный фазовый состав контактной массы. Образцы для рентгеновской съемки
иготовляли набиванием сплава, измельченного в ступке и просеянного через сито
00 меш., в капилляр из цапон-лака. Съемка велась в камерах ВРС-3 ($d = 143{,}3$ *мм*)
Cu-излучении. Рентгенограммы фотометрировались на регистрирующем микрофо-
метре МФ-4. Для всех количественных исследований экспозиции съемки были по-
браны таким образом, чтобы почернения фотометрируемых линий не выходили
пределы прямолинейной области кривой почернений. Предварительно по эталонным
месям были построены графики: $\frac{P_{Si}}{P_\eta} = f_1 \frac{I_{Si}}{I_\eta}$ и $\frac{P_{Si}}{P_{Cu}} = f_2 \frac{I_{Si}}{I_{Cu}}$, где $P_{Si}$, $P_\eta$, $P_{Cu}$ —
личество соответствующей фазы в смеси, $I_{Si}$, $I_\eta$, $I_{Cu}$ — интенсивность исследуемых
ний Количественное содержание фазы в образцах сплава определялось по фор-
лам:

$$P_\eta = \frac{1}{1 + \frac{f_1}{f_2}\frac{I_{Cu}}{I_\eta} + f_1 \frac{I_{Si}}{I_\eta}} \cdot 100 \quad \text{и} \quad P_{Cu} = \frac{1}{1 + \frac{f_2}{f_1}\frac{I_\eta}{I_{Cu}} + f_2 \frac{I_{Si}}{I_{Cu}}} \cdot 100.$$

гловые коэффициенты $f_1$ и $f_2$ определялись из эталонных графиков. Проверка дан-
й методики по эталонным смесям показала, что абсолютная ошибка определения
азового состава составляла 1—2%.

Результаты измерений. При помощи описанной выше ме-
дики была изучена кинетика фазовых превращений в Cu—Si сплаве
4,7% Cu) в процессе его обработки
ористым этилом. На рис. 1 приве-
ны кривые зависимости количества
распавшейся части η-фазы от вре-

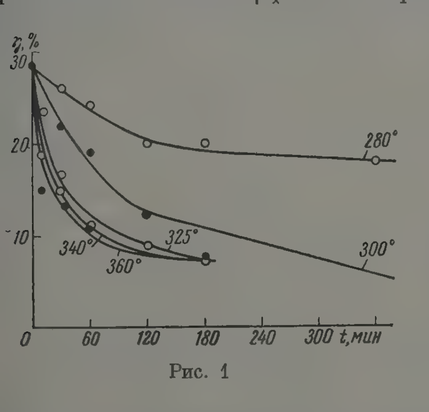


Рис. 1

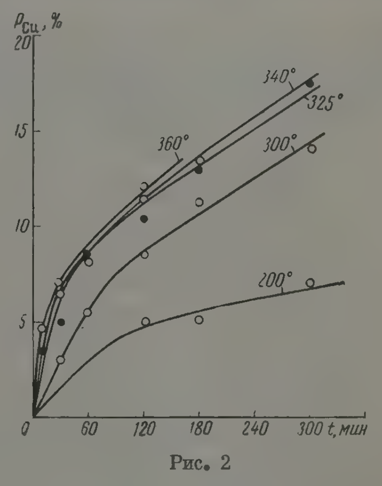


Рис. 2

ни обработки сплава при 280, 300, 325, 340 и 360° С. Как видно из этого
афика, точки на кривых для 340° и еще больше для 360°, соответствующие
минутной обработке сплава, выпадают из общей закономерности плав-
го хода кривых для 280, 300 и 325°. На рис. 2 представлены кривые ро-
количества меди, образовавшейся при распаде η-фазы в тех же усло-
ях обработки сплава.

Кинетику распада η-фазы можно описать уравнением

$$dP = k(P_0 - P)\,dt, \qquad (1)$$

где $dP$ — изменение количества нераспавшейся части η-фазы за пром… жуток времени $dt$; $P_0$— исходное количество η-фазы; $P$ — количество ра… павшейся η-фазы к моменту времени $t$; $k$ — константа скорости распад… η-фазы. Вводя величину $n = P/P_0$ и интегрируя уравнение (1), получи…

$$\frac{P_0 - P}{P} = 1 - n = e^{-kt}. \qquad (2)$$

На рис. 3 приведены графики зависимости $\ln(1 - n) = f(t)$ для различны… температур. Прямолинейная зависимость, требуемая уравнением (2… соблюдается, как это видно из рис. 3, не на всем временно́м интервале об…

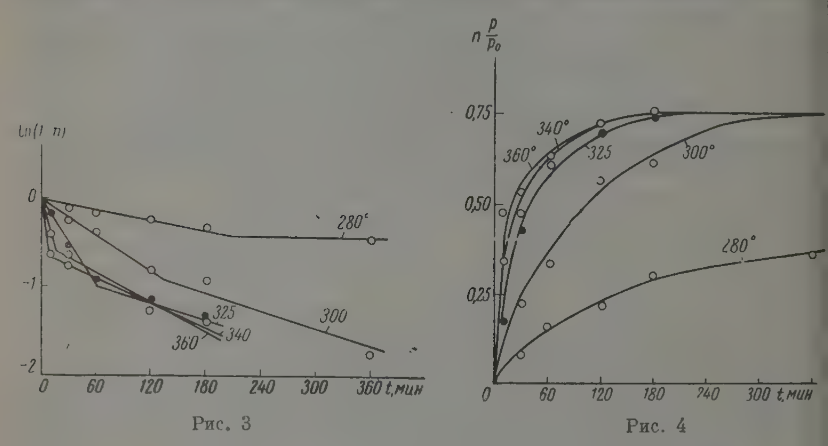



Рис. 3 Рис. 4

работки сплава, а лишь на некотором отрезке, причем величина этого от… резка связана обратной зависимостью с температурой обработки сплава… Начиная с некоторого момента времени, изменение $\ln(1-n)$ замедляется… что указывает на уменьшение скорости распада η-фазы. Очевидно, урав…

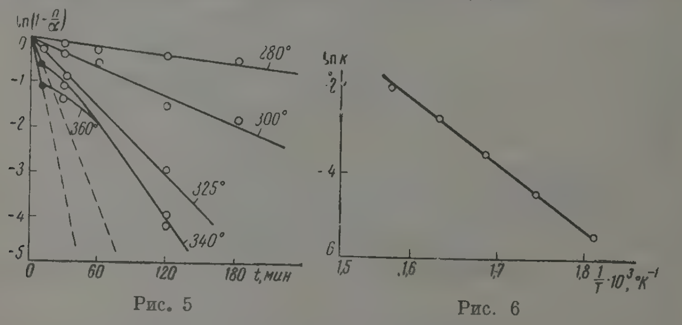



Рис. 5 Рис. 6

нение (2) не может быть применимо к процессу распада η-фазы во все… интервале времени обработки сплава; следовательно, не все количеств… η-фазы способно распасться указанным путем.

Из представленной на рис. 4 зависимости $n = \varphi(t)$ видно, что экспери… ментальные точки для всех температур обработки сплава хлористым эти… лом асимптотически приближаются к значениям $\sim 0{,}73$. Очевидно, что пр… использовании уравнения (2) следует учитывать только ту част…

фазы, которая способна распасться, т. е. вместо $P_0$ нужно брать $\alpha P_0$, е коэффициент $\alpha$ $(0<\alpha<1)$ показывает, какая часть η-фазы распадается. нашем случае $\alpha = 0{,}73$. Уравнение (2) с учетом коэффициента $\alpha$ примет ид:

$$n = \alpha(1 - e^{-kt}). \tag{3}$$

Графики этого уравнения для 280, 300 и 325, 340, 360° С приведены рис. 5, они являются прямыми линиями. Исключение составляют граики для температур обработки сплава при 340 и 360°.

Из наклона прямых (рис. 5) были определены значения $k$ — константы корости распада η-фазы. Значения $k$ для 340 и 360° определялись по нальному наклону кривых.

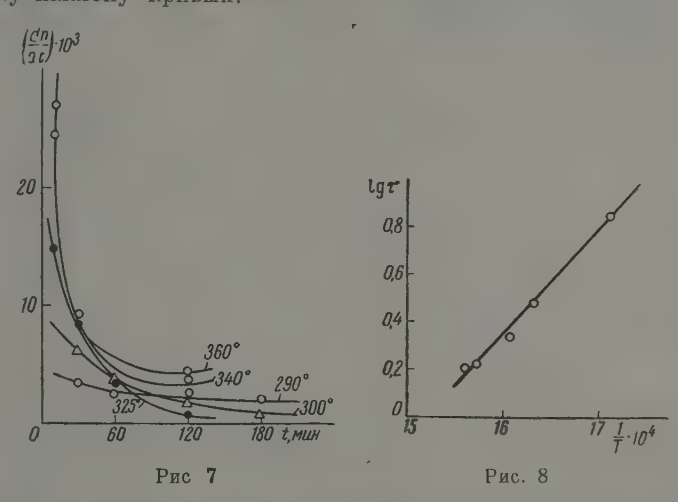



Рис 7 Рис. 8

На рис. 6 приведен график зависимости $\ln k$ от $1/T$, где $T$ — абсолютная мпература обработки сплава. Как видно, экспериментальные точки довлетворительно ложатся на прямую линию, что дает возможность опиать температурную зависимость скорости распада η-фазы следующим равнением: $k = Ae^{-U/RT}$, где $U$ — энергия активации, которая была одсчитана из наклона прямой (рис. 6) и оказалась равной 30 000 *кал/моль*.

Скорость распада η-фазы в любой момент времени может быть подсчина по уравнению $dn/dt = \alpha k e^{-kt}$, полученному дифференцированием равнения (3). На рис. 7 представлены графики зависимости скорости аспада η-фазы от времени обработки сплава при различных температурах. ак видно из этих графиков, скорость распада η-фазы или, иными словами, корость реакции между хлористым этилом и кремнием η-фазы для обаботки сплава при 325, 340 и 360°, начиная с 30-минутной обработки, вляется примерно одинаковой. После 60-минутного взаимодействия лава с хлористым этилом скорость распада η-фазы для всех температур римерно одинакова.

Нами также была измерена скорость распада η-фазы и образования еди при обработке хлористым этилом при 340° неактивного сплава акого же состава. Оказалось, что скорость распада η-фазы у такого нективного сплава резко снижается по сравнению со скоростью распада -фазы активного сплава при тех же условиях опыта. Кинетические ривые для η-фазы неактивного сплава, обработанного при 340°, совпали кинетическими кривыми распада η-фазы активного сплава, обработанного хлористым этилом при 280°, активность которого при этой температуре ыла ничтожна. Оказалось также, что и скорости реакции образования тилхлорсиланов в этом случае также совпали.

Для сопоставления результатов, полученных при изучении кинети фазовых превращений в Cu—Si сплавах, с кинетикой образования эти хлорсиланов исследовалась скорость превращения хлористого этила зависимости от продолжительности его взаимодействия со сплавом п указанных выше температурах.

Как показали опыты, в самом начале процесса сплав реагирует хлористым этилом с ничтожной скоростью, т. е. практически реакция идет. Иными словами, при взаимодействии хлористого этила с Cu- сплавом наблюдается индукционный период. На рис. 8 представлена з висимость $\ln\tau = f(1/T)$, где $\tau$ — продолжительность индукционного п риода, $T$ — абсолютная температура опыта. Продолжительность инду ционного периода подчиняется уравнению $\tau e^{-E/RT} = \text{const}$. Подсчитанна энергия активации лимитирующей стадии процесса оказалась равн 22000±2000 *кал/моль*.

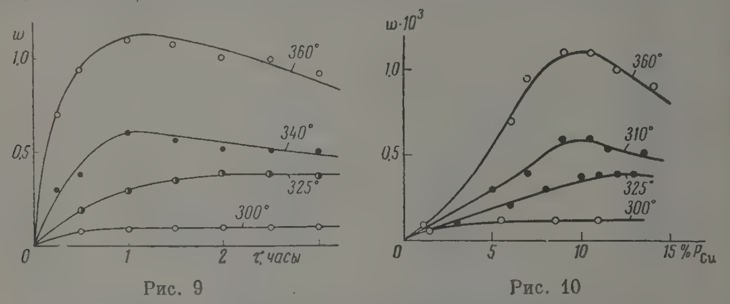



Рис. 9 Рис. 10

После наблюдаемого индукционного периода скорость реакции расте достигая примерно через 60 мин. максимальной величины (рис. 9), те большей, чем выше температура опыта. При более низких температура (до 340°) достигнутое максимальное значение скорости реакции в течен продолжительного времени изменяется незначительно; при более высоки температурах скорость превращения хлористого этила в этилхлорсилан постепенно снижается. Оказалось, что зависимость логарифма максимал ной скорости реакции от обратного значения температуры удовлетвор тельно подчиняется закону Аррениуса с эффективной энергией актив ции, равной 22000±2000 *кал/моль*.

По данным графиков $P_{Cu} = f_1(t)$ (рис. 2) и $w = f_2(t)$ (рис. 9) была п строена зависимость $w = \varphi(P_{Cu})$, представленная на рис. 10. Приведе ный на рис. 10 график показывает, что максимальная скорость реакци для исследованных температур наблюдается при наличии пример 9—10 вес.% свободной меди.

## Обсуждение результатов

Ранее полученные результаты и данные настоящей работы позволяю дать общую картину фазовой структуры сплавных Cu — Si контактн масс и ее превращений в процессе прямого синтеза этилхлорсилано а также связи этих превращений с кинетикой процесса.

Наблюдаемый в начальной стадии реакции индукционный пери может быть объяснен формированием активных центров реакции поверхности η-фазы, на создание которых необходимо некоторое врем

С другой стороны, поскольку в индукционном периоде скорость ра пада η-фазы мала, количества меди, являющейся катализатором данно процесса, недостаточно для заметной активации реакции, протекающ с участием свободного кремния. Несомненно, что начальная активност Cu—Si сплава по отношению к хлористому этилу связана со скорост распада η-фазы, т. е. с реакционной способностью кремния, входящ

остав соединения $Cu_3Si$. По всей вероятности, атомы кремния, входя-е в решетку η-фазы, более реакционноспособны, чем атомы кремния, ходящиеся в решетке кремния.

Интересно отметить, что, исследуя кинетику реакции взаимодействия ристого этила со свинцовонатриевым сплавом, М. Б. Нейман и В. А. Шу-нов [6] установили для данной реакции наличие индукционного пе-ода. В работах вышеуказанных авторов показана повышенная реак-нная способность интерметаллических соединений по отношению к оидалкилам, по сравнению со сплавами, не имеющими интерметал-еских фаз.

Сравнительно высокое значение энергии активации, характеризующей спад η-фазы (30 000 *кал*), указывает на то, что в начальной стадии процес- прямого синтеза еще не имеет место диффузионное торможение, т. е. рость взаимодействия не лимитируется переносом хлористого этила.

Как видно из полученных нами данных, распад η-фазы при темпера-ах 280—325° (рис. 3 и 5) выражается уравнением реакции первого рядка. Следовательно, скорость распада η-фазы экспоненциально еньшается. При более высоких температурах реакции наблюдается клонение закона распада η-фазы от первого порядка, причем, как это казывают графики зависимости $\ln(1-n) = f(t)$ на рис. 3, отклонение тупает тем быстрее, чем выше температура процесса. На наш взгляд, кое отклонение от логарифмического закона, связанное с замедлением рости распада η-фазы, обусловливается блокированием нераспавшей- части η-фазы, образующейся медью и продуктами реакции [1].С тече-ем времени происходит полная блокировка участков η-фазы, после о ее распад практически прекращается. Блокировке реакционной по-хности должна благоприятствовать ее высокая поверхностная энергия следовательно, ее повышенная способность адсорбировать образую-юся медь и продукты реакции (этилхлорсиланы, продукты термического спада, посторонние примеси и т. д.).

Сопоставление скорости распада η-фазы и скорости реакции образо-ния этилхлорсиланов (рис. 7 и 9) показывает, что максимальное значе- скорости реакции и ее зависимость от температуры не связаны со ростью распада η-фазы, по крайней мере для температур 325° и выше, для этих температур скорость распада η-фазы практически одинакова сле 30-минутной обработки сплава. Интересно отметить, что в момент стижения максимальных значений скорости реакции образования этил-орсиланов, резко зависящих от температуры, скорость распада η-фазы ти одинакова для всех исследованных температур. Следовательно, в мент достижения максимальной скорости реакции распад η-фазы при пературах 325° и выше подвержен диффузионному торможению вслед-ие блокировки поверхности η-фазы, в то время как суммарная реакция разования этилхлорсиланов в этих условиях опыта не лимитируется ффузией. Все это дает право заключить, что в данном случае графики рис. 9 описывают каталитическую реакцию между хлористым этилом кремнием, не входящим в интерметаллическое соединение. При этом разующаяся при распаде η-фазы медь является катализатором, и увели-ние количества выделившейся меди должно повышать скорость изучае-й реакции. Действительно, реакция превращения хлористого этила в лхлорсиланы в начале процесса, по сути дела, имеет автокатали-еский характер (рис. 9). Если бы процесс лимитировался только рас-дом интерметаллической фазы, то наблюдалось бы уменьшение скоро- реакции, как это имеет место при распаде η-фазы. Следовательно, са-ускорение реакции взаимодействия хлористого этила со сплавом объяс-ется, в первую очередь, каталитическим действием образующейся меди. енно каталитическим действием свободной меди можно объяснить тот кт, что энергия активации суммарного химического процесса имеет ачение 22 000 *кал*, а не 30 000 *кал*, как в случае распада η-фазы.

Необходимо отметить, что скорость реакции может увеличива также за счет роста реакционной поверхности, ибо согласно опыт данным [2], подтвержденным нами при микроскопическом исследова сплавов Cu—Si, обработанных хлористым этилом, изучаемая реакция кализуется на межфазовой границе кремния и меди.

Тот факт, что максимальная скорость реакции наблюдается при на чии примерно 9—10 вес.% свободной меди, удовлетворительно соглас ся с данными ряда патентов, установивших оптимальное количе меди в контактных массах для подобных процессов, равное приме 10 вес.%

Снижение скорости реакции можно объяснить, с одной стороны, лением блокировки кремния, не входящего в интерметаллическое со нение (как и в случае распада η-фазы), и, с другой стороны, падением тивности самого катализатора — меди.

Как видно, в изучаемом процессе весьма важную роль играет инте таллическое соединение $Cu_3Si$. Это соединение, с нашей точки зрен является инициатором процесса и, что самое главное, донором катали тора. Из данных эксперимента следует, что у неактивных или малоакт ных сплавов скорость распада η-фазы и образования меди мала, по срав нию с активными сплавами. Малая скорость распада η-фазы может б обусловлена отравлением реакционной поверхности η-фазы примеся содержащимися в хлористом этиле и являющимися ядами для данн процесса. С другой стороны, исходя из факта локализации химическ процесса на межфазовой границе, можно предположить, что та или и скорость распада η-фазы, т. е. та или иная активность сплава, обуслов на различным состоянием реакционной поверхности кристаллических сплава. Значительную роль в этом случае могут играть примеси в исх ных компонентах сплава — меди и кремнии, а также примеси, могу попасть в сплав при его приготовлении.

В заключение нужно отметить, что для окончательного суждения о ханизме каталитического действия меди и влиянии поверхностной стр туры контактных масс на кинетику реакции прямого синтеза алкил арилхлорсиланов необходимо проведение электронографического ис дования контактных масс.

Авторы выражают благодарность С. А. Голубцову за обсуждение зультатов и интерес к данной работе.

## Выводы

1. Изучена кинетика фазовых превращений сплавных Cu—Si конт ных масс в процессе синтеза и ее связь с кинетикой образования этилх силанов.

2. Установлена роль интерметаллического соединения $Cu_3Si$ в сп ных контактных массах для процесса прямого синтеза этилхлорсила

3. Установлено влияние меди, образующейся при распаде инте таллического соединения, на кинетику реакции взаимодействия хл стого этила с кремнием.

Поступила
9.I.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Крылов и Ю. Н. Ефремов, Ж. физ. химии, 31, 2522, 1957.
2. D. T. Hurd, E. G. Rochow, J. Amer. Chem. Soc., 67, 1057, 1945.
3. К. А. Андрианов, Кремнийорганические соединения, ГНТИ, 1953.
4. А. Л. Клебанский, В. С. Фихтенгольц, Ж. общ. химии, 26, 1956.
5. B. Imelik, P. Trambouze, C. R., 238, 680, 1954.
6. М. Б. Нейман, В. А. Шушунов, Кинетический метод физико-химичес анализа, Изд-во АН СССР, 1948.

# KINETICS OF PHASE TRANSITIONS IN FUSED Cu—Si CONTACT MASSES AND THE RELATION OF THE KINETICS WITH THOSE OF THE DIRECT SYNTHESIS OF ETHYLCHLOROSILANES

***V. D. Krylov, Ya. I. Waabel, Yu. N. Efremov, A. M. Klenina,* and *S. L. Lel'chuk***

*(Moscow)*

Summary

The kinetics of phase transitions of fused Cu — Si contacts in the process of direct ynthesis and the relation of the kinetics with the kinetics of formation of ethylchloro-ilanes have been studied.

The part played by the intermetallic compound $Cu_3Si$ of the fused contact masses the direct synthesis of ethylchlorosilanes has been ascertained.

The effect of copper formed on decomposition of the intermetallic compound on e kinetics of interaction of ethyl chloride and silicon has been ascertained.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

# ОБ АССОЦИАЦИИ ИОНОВ В РАСТВОРАХ

## II. ПРИЧИНЫ «АНОМАЛЬНОЙ» ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

*А. М. Сухотин и З. Н. Тимофеева*

В 1891 г. И. А. Каблуков, изучая растворы HCl в изоамиловом спирте, впервые показал, что эквивалентная электропроводность электролит может возрастать при увеличении его концентрации [1]. С тех пор эт явление, получившее название аномальной электропроводности, неоднократ но наблюдалось при исследовании неводных растворов. На изотермах про водимости для некоторых систем наблюдалось появление минимума ил максимума, а иногда обоих экстремумов одновременно.

Аномальная концентрационная зависимость электропроводности в раз личных системах вызывается разными причинами. В ряде случаев рас творенное вещество образует с растворителем химическое соединение способное диссоциировать на проводящие ток новые частицы. Большо число таких систем изучено школой В. А. Плотникова. Растворы, в ко торых происходит химическое взаимодействие компонентов, ниже рас сматриваться не будут.

Систематическое изучение свойств неводных растворов замещенны аммониевых солей, проводившееся в течение последних 25 лет Краусом Фуоссом и их сотрудниками, показало, что появление минимума на изо терме проводимости является общим свойством растворов 1-1-валентны солей в растворителях с достаточно низкой диэлектрической проницае мостью.

Попытки теоретического объяснения аномальной электропроводност делались давно. Мы не будем касаться истории этого вопроса, так как он была уже освещена [2].

В настоящее время широко распространена теория образования ион ных тройников Фуосса и Крауса [3, 4]. Она излагается в ряде учебнико и монографий [2,5—7]. Сущность ее сводится к допущению того, что в об ласти концентраций, отвечающей минимуму электропроводности, наряд с образованием ионных пар, начинают образовываться ионные тройники Доля тройников растет с увеличением концентрации, что и вызывает уве личение электропроводности, так как тройники могут принимать участи в переносе электричества. Теория Фуосса и Крауса приводит к следующе му выражению для зависимости эквивалентной электропроводности би нарного электролита $\lambda$ от концентрации $c$:

$$\lambda\sqrt{c} = \lambda_0\sqrt{K} + \lambda_{0т}\frac{\sqrt{K}}{K_т}c, \quad (1$$

где $\lambda_0$— сумма эквивалентных электропроводностей простых ионов пр бесконечном разведении; $\lambda_{0т}$— то же для ионных тройников; $K$ — констан та диссоциации ионных пар; $K_т$— константа диссоциации ионных трой ников.

Линейная зависимость $\lambda\sqrt{c}$ от $c$ для некоторых растворов была обнару жена экспериментально [8, 9]. Это считают подтверждением теории ион ных тройников. Однако во многих случаях линейность наблюдается лишь в области концентраций до минимума на кривой $\lambda$ — $c$. Покажем эт на примерах растворов нитрата тетраизоамиламмония в диоксано-водно

еси [10] и NaJ в смеси $C_2H_5OH + CCl_4$ (рис. 1, 2). Точки, отвечающие нимумам на кривой $\lambda$—$c$, отмечены значком $c_{мин}$. Как можно видеть, линая зависимость нарушается именно в той области, где, согласно теои Фуосса и Крауса, становится заметной концентрация ионных тройков.

Отсутствие линейной зависимости между $\lambda\sqrt{c}$ и $c$ для растворов пикратетраизоамиламмония в бензоле и ряде других растворителей отмечает и Фуосс [9]. В другой работе Лудер, П. Краус, Ч. Краус и Фуосс [11] отчают неприменимость теории ионных тройников к растворам $AgClO_4$ перхлората тетрабутиламмония в бензоле и диоксане.

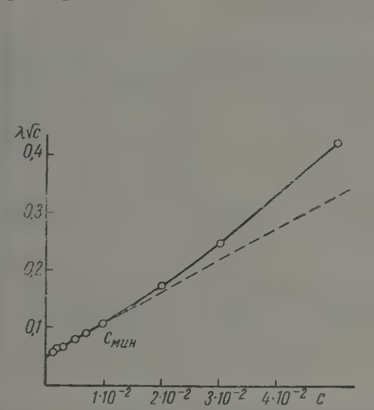



Рис. 1. Проверка теории ионных тройников (нитрат тетраизоамиламмония в смеси диоксана с водой, $D$=5,8)

Рис. 2. Проверка теории ионных тройников (NaJ в смеси 9,6% этанола и 90,4 % четыреххлористого углерода)

Такие примеры, число которых можно было бы значительно увеличить, казывают, что наблюдаемая в ряде случаев линейная зависимость $\lambda\sqrt{c}$ $c$ вряд ли может считаться определенным подтверждением теории ионх тройников.

В 1952 г. одним из нас было высказано предположение о том, что появние минимума на изотермах проводимости в растворах с низкой диектрической проницаемостью можно объяснить на основании общих ойств ионных растворов, без привлечения представлений о ионных ойниках [12]. Это предположение основывалось на анализе выражения ля термодинамической константы равновесия между ионами и ионными рами:

$$K = \frac{\alpha^2 f^2_{\pm} c}{(1-\alpha) f_{п}} \approx \frac{\alpha^2 f^2_{\pm} c}{1-\alpha}, \quad (2)$$

е $\alpha$ — степень диссоциации ионных пар на ионы; $c$ — концентрация; — средний ионный коэффициент активности, $f_п$—коэффициент активнои ионных пар, принимаемый равным единице.

Для простоты рассмотрим случай, когда $\alpha \ll 1$. Тогда, решая уравнение ) относительно $\alpha$, получим

$$\alpha = \frac{\sqrt{K}}{f_{\pm}\sqrt{c}}. \quad (3)$$

ри очень малой ионной концентрации, когда значение $f_{\pm}$ близко к единии, изменение степени диссоциации практически полностью определяется оящим в знаменателе множителем $\sqrt{c}$. Это ведет к падению $\alpha$ с ростом $c$. ри увеличении концентрации ионный коэффициент активности, как вестно, уменьшается. В результате этого величина произведения $f_{\pm}\sqrt{c}$

может начать уменьшаться, что поведет к возрастанию степени диссоциации с ростом концентрации.

Таким образом, уравнение для термодинамической константы диссоциации предусматривает возможность появления минимума на кривой $\alpha$ — $c$, а следовательно, и на изотерме проводимости.

Настоящая работа представляет попытку использования этих представлений для объяснения концентрационной зависимости электропроводности растворов в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью.

## Экспериментальная часть

Объектом исследования служили растворы йодистого натрия в смесях этилового спирта с четыреххлористым углеродом, диэлектрическая проницаемость которых менялась от 2,32 до 24,25. Изучены также растворы NaJ в водно-диоксановых смесях с диэлектрической проницаемостью, равной 6,8 и 9,53.

Йодистый натрий марки «ч. д. а» трижды перекристаллизовывался из воды, промывался спиртом и высушивался при 100°. Соль хранилась над $P_2O_5$. Работа с NaJ производилась в сухой камере.

Четыреххлористый углерод марки «ч. д. а.» был осушен над $CaCl_2$ и дважды перегнан. Отбиралась фракция, кипевшая при 76,8—76,9°. Она имела $n_D^{25}$ 1,4575, $d_4^{25}$ 1,5844, $\eta^{25}$ 0,0089 пуаза.

Этиловый спирт сушился над CaO. Собиралась фракция, кипевшая при 78,2—78,4°. Содержание воды контролировалось по плотности; оно было менее 0,1%. Константы применявшегося спирта: $n_D^{25}$ 1,3596, $d_4^{25}$ 0,7851, $\eta^{25}$ 0,0108 пуаза.

Диоксан марки «ч. д. а.», очищенный перегонкой, имел константы: $n_D^{25}$ 1,4200, $d_4^{25}$ 1,0279, $\eta^{25}$ 0,0115 пуаза.

Были измерены плотность, вязкость и диэлектрическая проницаемость смесей этилового спирта с четыреххлористым углеродом.

Результаты представлены в табл. 1 и на рис. 3 и 4, где приведены для сравнения данные других авторов, удовлетворительно совпадающие с нашими.

Таблица 1

**Плотность, вязкость и диэлектрическая проницаемость смесей этилового спирта с четыреххлористым углеродом при 25°**

| Вес. % $C_2H_5OH$ | $d_4^{25}$, г/см³ | Вес. % $C_2H_5OH$ | $\eta$, сантипуазы | Вес. % $C_2H_5OH$ | $D$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,0 | 1,5844 | 0,0 | 0,89 | 0,0 | 2,23 |
| 2,7 | 1,5411 | 2,3 | 0,86 | 2,8 | 2,32 |
| 4,1 | 1,5202 | 2,8 | 0,84 | 3,9 | 2,40 |
| 6,9 | 1,4819 | 5,0 | 0,86 | 7,8 | 3,0 |
| 8,1 | 1,4642 | 8,6 | 0,88 | 9,5 | 3,4 |
| 9,6 | 1,4419 | 11,2 | 0,89 | 19,5 | 7,0 |
| 12,6 | 1,4077 | 21,4 | 0,96 | 39,0 | 13,2 |
| 16,2 | 1,3638 | 27,9 | 0,99 | 50,0 | 16,0 |
| 40,0 | 1,1272 | 49,4 | 1,05 | 100,0 | 24,3 |
| 56,5 | 1,0117 | 57,2 | 1,08 | | |
| 85,0 | 0,8462 | 100,0 | 1,09 | | |
| 100,0 | 0,7851 | | | | |

Электропроводность хорошо проводящих растворов NaJ в смешанных растворителях определялась при помощи обычной мостовой схемы. Источником тока служил звуковой генератор типа ЗГ-10, нуль-инструментом — телефон с усилителем. Точность измерений была не менее 0,5%.

Растворы, имевшие высокое сопротивление, изучались на установке, собранной по мостовой схеме с электрометрической лампой ЭО-1. Ошибка измерений в этом случае достигала 5%.

Измерения производились при 25,0 ± 0,1°. Растворы готовились ве-
вым путем. Были приняты меры для предотвращения испарения раство-
теля в процессе приготовления растворов и во время измерений.

Результаты измерений электропроводности растворов NaJ в смесях
$H_5OH$ — $CCl_4$ и $H_2O$ — диоксан приведены в табл. 2.

Таблица 2

**вивалентная электропроводность λ растворов NaJ в смесях этилового спирта с четыреххлористым углеродом и диоксана с водой при 25° С**

| 2,8 вес. % $C_2H_5OH$ $D = 2,32$ | | 4,07 вес. % $C_2H_5OH$ $D = 2,4$ | | 5,47 вес. % $C_2H_5OH$ $D = 2,6$ | | 8,1 вес. % $C_2H_5OH$ $D = 3,0$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $NaJ \cdot 10^4$, моль/л | $\lambda \cdot 10^4$, $ом^{-1}см^2$ | $C_{NaJ} \cdot 10^4$, моль/л | $\lambda \cdot 10^4$, $ом^{-1}см^2$ | $C_{NaJ} \cdot 10^4$, моль/л | $\lambda \cdot 10^3$, $ом^{-1}см^2$ | $C_{NaJ} \cdot 10^4$, моль/л | $\lambda \cdot 10^2$, $ом^{-1}см^2$ |
| 207 | 3,94 | 260 | 21,0 | 319 | 7,65 | 402 | 6,19 |
| 143 | 3,12 | 115 | 9,8 | 159 | 3,74 | 238 | 3,55 |
| 98,2 | 2,24 | 63,0 | 6,8 | 81,6 | 3,47 | 131 | 2,66 |
| 60,4 | 1,76 | 29,4 | 6,5 | 50,8 | 3,35 | 74,4 | 2,00 |
| 49,5 | 1,64 | 5,70 | 9,1 | 20,3 | 3,28 | 56,0 | 2,09 |
| 49,0 | 1,52 | 2,43 | 13,0 | 14,4 | 3,92 | 21,9 | 2,51 |
| 33,1 | 1,49 | 1,02 | 22,2 | 5,62 | 5,27 | 8,71 | 3,58 |
| 11,1 | 1,41 | 0,426 | 37,0 | 3,88 | 6,31 | 3,88 | 6,11 |
| 4,37 | 2,14 | 0,091 | 75,0 | 1,55 | 10,6 | 1,87 | 8,77 |
| 1,63 | 3,82 | | | 0,82 | 14,9 | | |
| 0,28 | 7,83 | | | | | | |

| 9,6 вес. % $C_2H_5OH$ $D = 3,4$ | | 20 вес. % $C_2H_5OH$ $D = 7,2$ | | 30 вес. % $C_2H_5OH$ $D = 10,6$ | | 40 вес. % $C_2H_5OH$ $D = 13,6$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $NaJ \cdot 10^4$, моль/л | $\lambda \cdot 10^2$ $ом^{-1}см^2$ | $C_{NaJ} \cdot 10^3$, моль/л | λ, $ом^{-1}см^2$ | $C_{NaJ} \cdot 10^2$, моль/л | λ, $ом^{-1}см^2$ | $C_{NaJ} \cdot 10^2$, моль/л | λ, $ом^{-1}см^2$ |
| 336 | 11,3 | 110 | 2,74 | 19,5 | 5,64 | 14,3 | 8,67 |
| 195 | 7,33 | 101 | 2,62 | 14,4 | 5,63 | 8,80 | 9,60 |
| 162 | 6,42 | 59,5 | 2,13 | 10,7 | 5,78 | 4,77 | 10,0 |
| 111 | 6,25 | 24,4 | 2,16 | 5,59 | 5,90 | 1,89 | 12,7 |
| 68,0 | 5,31 | 14,8 | 2,20 | 2,76 | 6,41 | 1,11 | 13,9 |
| 56,3 | 6,09 | 9,07 | 2,58 | 1,41 | 7,45 | 6,19 | 17,0 |
| 31,1 | 6,78 | 5,56 | 2,89 | 1,11 | 7,90 | 3,39 | 19,1 |
| 17,8 | 7,86 | 3,20 | 3,28 | 0,18 | 13,1 | 9,98 | 26,6 |
| 14,6 | 8,90 | | | | | 3,48 | 30,4 |
| 7,08 | 11,0 | | | | | | |
| 5,35 | 11,8 | | | | | | |
| 2,54 | 17,5 | | | | | | |

| 100 вес. % $C_2H_5OH$ $D = 24,25$ | | 82 вес. % $C_4H_8O_2$ $D = 9,53$ | | 88,8 вес. % $C_4H_8O_2$ $D = 6,8$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{NaJ} \cdot 10^2$, моль/л | λ, $ом^{-1}см^2$ | $C_{NaJ} \cdot 10^3$, моль/л | λ, $ом^{-1}см^2$ | $C_{NaJ} \cdot 10^3$, моль/л | λ, $ом^{-1}см^2$ |
| 4,02 | 26,9 | 45,7 | 11,1 | 65,1 | 2,63 |
| 1,37 | 32,2 | 15,7 | 12,4 | 35,9 | 2,36 |
| 0,588 | 36,3 | 13,4 | 12,8 | 18,3 | 2,15 |
| 0,196 | 40,2 | 8,76 | 13,5 | 9,30 | 2,42 |
| 0,078 | 42,6 | 6,20 | 14,7 | 3,77 | 2,94 |
| | | 2,2 | 18,4 | 2,58 | 3,62 |
| | | | | 1,12 | 4,26 |
| | | | | 0,62 | 5,70 |

Полученные данные показывают, что зависимость электропроводност изученных растворов NaJ от концентрации соли и диэлектрической пр ницаемости растворителя в общих чертах подобна найденной Фуоссом Краусом [10] для растворов нитрата тетраизоамиламмония в смесях диок

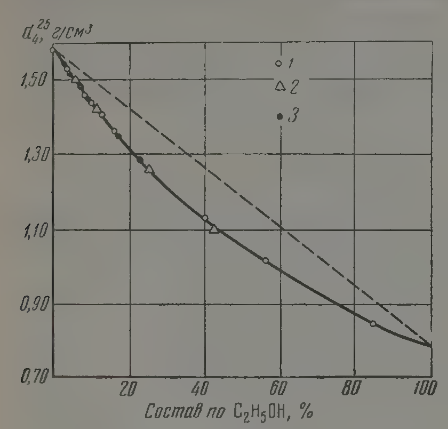



Рис. 3. Плотность системы $C_2H_5OH$ — $CCl_4$: 1 — наши данные, 2 — данные работы [17], 3 — данные работы [18]

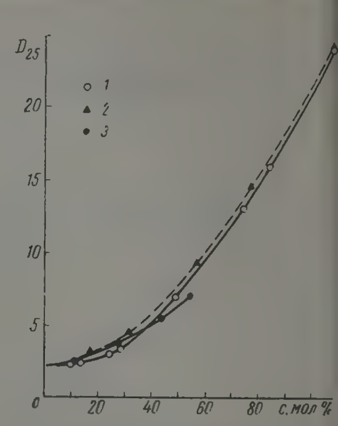



Рис. 4. Диэлектрическая прони цаемость системы $C_2H_5OH$ — $CCl_4$ 1 — наши данные, 2 — данные ра боты [18], 3 — данные работы [18

сана с водой. Это еще раз подтверждает, что существование минимума на изотермах проводимости при достаточно низкой диэлектрической прони цаемости растворов представляет собой общее явление.

Если справедливо предположение о том, что ионные тройники в раство рах не образуются и появление минимума на кривых $\lambda$ — $c$ вызывает

Таблица 3

**Значения эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении $\lambda_0$ константы диссоциации $K$ и коэффициента $B$ в уравнении (7) для растворов NaJ в смесях $C_2H_5OH$—$CCl_4$**

| Вес. % $C_2H_5OH$ | Диэлектрическая проницаемость $D$ | Вязкость $\eta$, сантипуазы | $\lambda_0$ | $K$ | $B$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 2,8 | 2,32 | 0,84 | 61,5 | $5,5\cdot10^{-15}$ | 274 |
| 4,07 | 2,4 | 0,85 | 60,8 | $1,34\cdot10^{-13}$ | 186 |
| 5,47 | 2,6 | 0,86 | 60,1 | $4,6\cdot10^{-12}$ | 81,5 |
| 8,07 | 3,0 | 0,88 | 58,8 | $4,1\cdot10^{-10}$ | 43,5 |
| 9,6 | 3,4 | 0,89 | 58,1 | $2,3\cdot10^{-9}$ | 29,0 |
| 20,0 | 7,2 | 0,95 | 54,4 | $2,8\cdot10^{-6}$ | 5,8 |
| 30,0 | 10,6 | 1,00 | 51,7 | $6,6\cdot10^{-5}$ | 3,0 |
| 40,0 | 13,6 | 1,03 | 50,2 | $2,7\cdot10^{-4}$ | 2,25 |

ся уменьшением ионного коэффициента активности, то значения $f_{\pm}$ могут быть рассчитаны по уравнению (2). Величины $\alpha$ в этом случае можно найти из соотношения $\alpha = \lambda/\lambda_0$. Для определения $\lambda_0$ и $K$ существуют и часто применяются два аналогичных способа, предложенных Фуоссом и Краусом [13] и Шедловским [14]. Оба они предусматривают применение предельного закона Дебая — Хюккеля для расчета ионных коэффициентов активности и поэтому не могут быть использованы в нашем случае, так как

едельный закон для растворов с низкой диэлектрической проницаестью неприменим.

Для нахождения $\lambda_0$ было использовано известное правило Вальдена — саржевского $\lambda_0\eta_0$= const, где $\eta_0$— вязкость растворителя. В случае есей $C_2H_5OH$ — $CCl_4$ было использовано значение $\lambda_0\eta_0 = 0{,}517$; величина $\lambda_0 = 47{,}4$ получена Бараком и Хартли [15] для растворов NaJ чистом спирте. Для смесей воды с диоксаном принято $\lambda_0\eta_0 = 1{,}136$, данным Вальдена [16] относительно NaJ в водных растворах. ссчитанные значения $\lambda_0$ приведены в табл. 3.

Известно, что в растворах рассматриваемого типа при достаточно лых концентрациях существует только равновесие между ионными рами и простыми ионами.

При больших разведениях значение $f_\pm$ стремится к единице. В этом учае уравнение (2) принимает вид:

$$K = \left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^2 c, \qquad (4)$$

и в логарифмической форме:

$$\lg \lambda = \lg \lambda_0 \sqrt{K} - \frac{1}{2} \lg c. \qquad (5)$$

Линейная зависимость $\lg\lambda$ от $\lg c$ с угловым коэффициентом — $^1/_2$ неднократно наблюдалась для неводных растворов. Она имеет место и нашем случае, что свидетельствует о применимости уравнения (4) в обсти малых концентраций и дает возможность рассчитать с его пощью величины $K$. В табл. 4 для примера приведены рассчитанные личины $(\lambda/\lambda_0)^2 c$ для двух составов растворителя.

Таблица 4

**Значения $(\lambda/\lambda_0)^2 c$ для растворов NaJ в смесях $C_2H_5OH$—$CCl_4$ при 25°C**

| 4,07 вес. % $C_2H_5OH$ | | 9,6 вес. % $C_2H_5OH$ | |
|---|---|---|---|
| $c_{NaJ}\cdot 10^4$, моль/л | $\left(\frac{\lambda}{\lambda^0}\right)^2 c\cdot 10^{13}$ | $c_{NaJ}\cdot 10^4$, моль/л | $\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^2 c\cdot 10^9$ |
| 260 | 319 | 336 | 127 |
| 115 | 30,1 | 195 | 31,0 |
| 63,0 | 7,98 | 162 | 19,8 |
| 29,4 | 3,39 | 111 | 12,8 |
| 5,70 | 1,28 | 68,0 | 5,68 |
| 2,43 | 1,11 | 56,3 | 6,18 |
| 1,02 | 1,36 | 31,1 | 4,24 |
| 0,43 | 1,56 | 17,8 | 3,26 |
| 0,091 | 1,37 | 14,6 | 3,42 |
| | | 7,08 | 2,53 |
| | | 5,35 | 2,21 |
| | | 2,54 | 2,30 |

Найденные таким путем значения $K$ приведены в табл. 3

Для растворов в растворителях, содержащих 20, 30 и 40% спирта, а кже для диоксано-водных смесей расчет таким способом провести не алось из-за отсутствия опытных данных в области очень малых концнтраций. В этих случаях для нахождения констант диссоциации была пользована эмпирически обнаруженная линейная зависимость

$$\lg \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = \lg K + 2B\sqrt[3]{\alpha c}. \qquad (6)$$

и, учитывая уравнение (2),

$$\lg f_\pm = -B\sqrt[3]{\alpha c} \qquad (7)$$

Таблица 5

Средние ионные коэффициенты активности $f_{\pm}$ NaJ в смесях этилового спирта с четыреххлористым углеродом, рассчитанные по уравнению (2

| 2,8 вес. % $C_2H_5OH$ | | 4,07 вес. % $C_2H_5OH$ | | 5,47 вес. % $C_2H_5OH$ | | 8,07 вес. % $C_2H_5OH$ | | 9,6 вес. % $C_2H_5OH$ | | 20 вес. % $C_2H_5OH$ | | 30 вес. % $C_2H_5OH$ | | 40 вес. % $C_2H_5OH$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{NaJ} \cdot 10^3$, моль/л | $f_{\pm}$ | $C_{NaJ} \cdot 10^3$, моль/л | $f_{\pm}$ | $C_{NaJ} \cdot 10^3$, моль/л | $f_{\pm}$ | $C_{NaJ} \cdot 10^3$, моль/л | $f_{\pm}$ | $C_{NaJ} \cdot 10^3$, моль/л | $f_{\pm}$ | $C_{NaJ} \cdot 10^3$, моль/л | $f_{\pm}$ | $C_{NaJ} \cdot 10^3$, моль/л | $f_{\pm}$ | $C_{NaJ} \cdot 10^3$, моль/л | $f_{\pm}$ |
| 20,7 | 0,080 | 26,0 | 0,065 | 31,9 | 0,094 | 40,2 | 0,096 | 33,6 | 0,138 | 110 | 0,096 | 195 | 0,158 | 143 | 0,228 |
| 14,3 | 0,122 | 11,5 | 0,211 | 15,9 | 0,273 | 23,8 | 0,217 | 19,5 | 0,272 | 101 | 0,106 | 144 | 0,184 | 87,9 | 0,260 |
| 9,82 | 0,206 | 6,30 | 0,244 | 8,16 | 0,411 | 13,1 | 0,391 | 16,2 | 0,341 | 59,5 | 0,170 | 107 | 0,208 | 47,7 | 0,338 |
| 6,04 | 0,333 | 2,94 | 0,629 | 5,08 | 0,540 | 7,44 | 0,690 | 11,1 | 0,423 | 24,4 | 0,260 | 55,9 | 0,282 | 18,9 | 0,407 |
| 4,95 | 0,395 | | | 2,03 | 0,872 | 5,60 | 0,761 | 6,80 | 0,636 | 14,8 | 0,330 | 27,6 | 0,366 | 11,1 | 0,479 |
| 4,90 | 0,429 | | | 1,44 | 0,870 | | | 5,63 | 0,610 | 9,07 | 0,358 | 14,1 | 0,437 | 6,19 | 0,501 |
| 3,31 | 0,532 | | | | | | | 3,11 | 0,656 | 5,56 | 0,407 | 11,1 | 0,454 | 3,39 | 0,582 |
| | | | | | | | | 1,78 | 0,840 | 3,20 | 0,470 | 1,83 | 0,643 | 0,99 | 0,671 |
| | | | | | | | | 1,46 | 0,819 | | | | | 0,35 | 0,910 |

Экстраполируя $\lg \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$ к $\sqrt[3]{\alpha c} = 0$, можно получить величину $K$. В случае растворов с очень низкой диэлектрической проницаемостью интервал концентраций, в котором справедливо уравнение (7), сужается, и, кроме того, уравнение (6) становится непригодным для экстраполяции, так как опытные точки в области малых концентраций начинают отклоняться от прямой, переходя на горизонталь, отвечающую равенству $f_{\pm} = 1$. При повышении диэлектрической проницаемости растворителя это отклонение становится все меньше и меньше из-за резкого уменьшения величины наклона $B$ (табл. 3).

Поэтому использование уравнения (7) для определения $K$ в случае растворов со значительной диэлектрической проницаемостью не приводит к дополнительным ошибкам.

При помощи найденных значений $\alpha$ и $K$ по уравнению (3) были рассчитаны средние ионные коэффициенты активности (табл. 5).

Значения коэффициентов активности ионов, найденные, исходя из предположения об отсутствии ионных тройников, имеют разумный порядок.

Теоретическому анализу полученных результатов будет посвящена отдельная статья.

## Выводы

1. Измерена электропроводность растворов йодистого натрия в смесях этилового спирта с четыреххлористым углеродом и в смесях диоксана с водой при 25°.

2. Высказано предположение, что аномальную электропроводность можно объяснить, не прибегая к представлениям о ионных тройниках, если учесть изменение ионных коэффициентов активности с концентрацией.

3. Определены термодинамические константы диссоциации NaJ в изученных растворах.

4. При помощи выражения для термодинамической константы диссоциации вычислены ионные коэффициенты активности NaJ в этих растворах.

Поступила
9.I.1958

## ЛИТЕРАТУРА


И. А. Каблуков, ЖРФ-ХО, 23, 409, 1891.
В. К. Семенченко, Физическая теория растворов, ОГИЗ, 1941.
R. M. Fuoss, Ch. Kraus, J. Amer. Chem. Soc., 55, 2387, 1933.
R. M. Fuoss, Ch. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc., 57, 1, 1935.
А. И. Бродский, Современная теория электролитов, Госхимтехиздат, 1934.
С. Глесстон, Введение в электрохимию, ИИЛ, 1951.
Г. Харнед, Б. Оуен, Физическая химия растворов электролитов, ИИЛ, 1952.
G. S. Bien, Ch. A. Kraus, R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc., 56, 1860, 1934.
R. M. Fuoss, Z. Elektrochem., 39, 513, 1933.
Ch. A. Kraus, R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc., 55, 21, 1933.
F. Luder, P. Kraus, Ch. Kraus, R. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc., 58, 255, 1936.
А. М. Сухотин, Исследование по энергетике неводных растворов щелочно-галоидных солей, Диссертация, Ленинград, 1952.
Ch. A. Kraus, R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc., 55, 476, 1933.
T. Shedlovsky, J. Franklin Inst., 225, 739, 1938.
M. Barack, H. Hartley, Z. phys. Chem., A165, 272, 1933.
P. Walden, Das Leitvermögen der Lösungen, B. IV, I. Teil, S. 126, Leipzig, 1924.
W. Graffunder, E. Heymann, Z. Physik, 72, 744, 1936.
I. J. Krchma, J. W. Williams, J. Amer. Chem. Soc., 49, 2408, 1927.


---

## ON ASSOCIATION OF IONS IN SOLUTIONS. II. THE CAUSES OF «ANOMALOUS» ELECTROCONDUCTIVITY

*A. M. Sukhotin* and *Z. N. Timofeeva (Leningrad)*


Summary

The electroconductivity of sodium iodide solutions in ethyl alcohol-carbon tetra-ıloride and dioxane-water mixtures has been measured at 25° C. It has been suggested ıat the «anomalous» electroconductivity may be explained without recourse to concep-ons of ionic triplets provided the change in the activity coefficients of the ions with ›ncentration be taken into account. The thermodynamic dissociation constants of NaJ the solutions have been determined. With the aid of the expression for the thermody-ımic dissociation constant the ionic activity coefficients of NaJ in the solutions have ›een calculated.


---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

# ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ В НЕВОДНЫХ СИСТЕМАХ

## IX. СИСТЕМА *п*-АНИЗИДИН — АЛЛИЛОВОЕ ГОРЧИЧНОЕ МАСЛО

*С. П. Мискиджьян*

Нами было показано, что при взаимодействии аллилового горчичного масла с анилином, пиперидином, пиридином и *о*-толуидином наряду с замещенными тиомочевины образуются соответствующие роданистоводородные аллиламины, которые являются электролитами и обусловливают значительную электропроводность растворов этих систем [1].

В настоящей статье приводятся результаты исследования взаимодействия между аллиловым горчичным маслом и *п*-анизидином. Эта система еще никем не была изучена. Поэтому для выяснения характера взаимодействия между компонентами системы мы решили изучить ее различными методами физико-химического анализа (по вязкости, плотности, электропроводности). Результаты этих исследований показали, что, как и в ранее изученных нами системах, основным продуктом взаимодействия является замещенная тиомочевина (в данном случае аллил-*п*-анизидил-тиомочевина).

Поскольку растворы системы обладают значительной электропроводностью и дают положительную реакцию на ион $SCN^-$, мы предположили, что и в этой системе, так же как и в изученных ранее [1], наряду с основной реакцией протекает побочный химический процесс, в результате которого получается роданистоводородный аллил-*п*-анизидин, являющийся электролитом. Полученные нами результаты исследования полностью подтвердили это предположение.

### Экспериментальная часть

Аллиловое горчичное масло получено методом, описанным в работе [1]. Нами использована фракция, кипящая при 149—150,5° (P = 735 *мм*), $n_D^{20}$ 1,5265 и $d^{20}$ 1,0115. *п*-Анизидин перекристаллизовывался из спиртового раствора двукратно. Он имел слегка сероватый оттенок, т. пл. 57,5° С. Смеси готовились по весу в ампулах, которые затем наполнялись азотом (во избежание окисления при их нагревании) и запаивались.

После смешивания компонентов смеси разогревались, особенно сильно растворы, содержащие от 30 до 60 мол. % *п*-анизидина, и темнели. В первый день они представляли собой жидкость, вязкость которой возрастала при приближении к составу 1 : 1. Через три дня полностью закристаллизовались все смеси, содержащие от 30 до 60 мол. % *п*-анизидина. В остальных смесях выпали кристаллы, за исключением смеси с 10 мол. % *п*-анизидина.

Это указывает, что между компонентами системы происходит энергичное химическое взаимодействие. Качественными реакциями (как это мы делали в наших предыдущих работах) нам удалось обнаружить ион $SCN^-$ во всех смесях системы. В связи с этим мы определили концентрацию

N⁻ в зависимости от состава смесей системы колориметрическим методом [1]. В таблице приведены результаты этих измерений.

Наличие ионов $SCN^-$ в смесях изучаемой системы указывает, что эти смеси должны проводить электрический ток. Это и подтверждается опытом (таблица).

| Состав мол. % анизидина | Концентрация $SCN^-$ | | $\chi_{60^\circ} \cdot 10^3$ | | $\eta_{60}$, пуазы | | $\chi\eta \cdot 10^3$ до нагрева |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | до нагрева | после нагрева | до нагрева | после нагрева | до нагрева | после нагрева | |
| 10 | 0,8 | 13,5 | 1,14 | 0,754 | 0,057 | 0,036 | 0,042 |
| 20 | 2,1 | 17,5 | 1,23 | 0,545 | 0,051 | 0,137 | 0,063 |
| 30 | 4,1 | 13,5 | 0,770 | 0,411 | 0,083 | 0,094 | 0,064 |
| 33 | 5,6 | 13,6 | 0,529 | 0,337 | 0,206 | 0,231 | 0,109 |
| 40 | 6,1 | 11,5 | 0,213 | 0,110 | 0,236 | — | 0,050 |
| 47 | 4,8 | — | 0,401 | 0,035 | 1,212 | — | 0,486 |
| 50 | 5,3 | 5,7 | 0,467 | — | 0,984 | — | 0,460 |
| 53 | 5,4 | 4,1 | 0,652 | — | 0,702 | 0,679 | 0,458 |
| 60 | 4,1 | 2,9 | 1,30 | 0,120 | 0,218 | 0,273 | 0,282 |
| 70 | 3,1 | 1,3 | 1,86 | 0,169 | 0,088 | 0,213 | 0,164 |
| 80 | 1,0 | — | 1,98 | 0,233 | 0,046 | 0,044 | 0,090 |
| 90 | — | — | 1,51 | 0,190 | 0,024 | — | 0,036 |

Удельная электропроводность растворов при $60 \pm 0,5^\circ$ была измерена обычным образом в сосуде закрытого типа с гладкими платиновыми электродами.

Из таблицы видно, что величина удельной электропроводности имеет минимальные значения, что, как известно [2], характерно для рациональных, проводящих ток систем, компоненты которых не проводят ток и мало реагируют между собой [3]. На глубокое химическое взаимодействие компонентов системы указывают также измерения вязкости, результаты которых приведены в таблице.

Если использовать полученные нами данные по вязкости и электропроводности и рассчитать исправленную (приведенную) электропроводность, т. е. $\chi\eta$, то мы увидим симбатное изменение этой величины с концентрации $SCN^-$ в зависимости от состава смесей. Это указывает на то, что электропроводность смесей системы обусловлена образовавшимся в результате реакции соединением, анионом которого является $SCN^-$, поскольку компоненты системы ни в чистом виде, ни в смесях не являются электролитами [2]. С целью выяснения влияния нагрева на свойства смесей изучаемой нами системы, мы подвергли их нагреванию при $100 \pm 5^\circ$ в течение час., после чего вновь определили концентрацию ионов $SCN^-$, удельную электропроводность и вязкость. Все полученные данные включены в таблицу. Как и следовало ожидать на основании наших прежних исследований [1], концентрация $SCN^-$ в смесях с избытком аллилового горчичного масла после нагревания значительно возросла, достигая в отдельных смесях 17,5%. Это свидетельствует о том, что при нагревании реакция протекает в сторону образования соединения, анионом которого является $SCN^-$, причем реакция протекает лучше при избытке аллилового горчичного масла. Этим и объясняется то обстоятельство, что максимальная концентрация $SCN^-$ после нагрева смещается в сторону масла. Вязкость растворов системы после нагрева также резко возрастает (и сдвигается в сторону масла), из-за чего удельная электропроводность уменьшается.

Все вышеприведенные измерения, а также некоторые другие данные, которые будут приведены ниже, дают нам основание считать, что при смешивании аллилового горчичного масла с *n*-анизидином протекают две параллельные реакции, приводящие к образованию замещенной тиомочевины (1) и роданистоводородного аллил-*n*-анизидина (2), являющегося

электролитом:

$$H_2N-C_6H_4-O-CH_3 + C_3H_5NCS = \underset{NH-CH_2-CH=CH_2}{\overset{NH-C_6H_4-O-CH_3}{C=S}} \qquad (1$$

$$H_2N-C_6H_4-O-CH_3 + C_3H_5NCS = [CH_3-O-C_6H_4-\overset{+}{N}H_2-CH_2-CH=CH_2][SCN^-] \qquad (2$$

Первая реакция является основной. Так, в эквимолярной смеси про дукт первой реакции составляет 94,7%. Побочная реакция усиливаетс лишь при нагревании в смесях с избытком аллилового горчичного масла Мы задались целью выделить эти продукты реакции в чистом виде Для этого из трех полностью затвердевших смесей, содержащих 47, 50 53 мол. % *п*-анизидина, т. е. близких по соотношению компонентов к 1 : 1 мы выделили кристаллическое вещество путем промывки смесей 90% эти ловым спиртом. Полученное кристаллическое вещество было подвергнут двукратной перекристаллизации из спиртового раствора. Оно имело т. пл 170 ± 1° С. Молекулярный вес вещества, определенный криоскопически методом в диоксановом растворителе, равен 223,3. Молекулярный ве аллил-*п*-анизидилтиомочевины равен 222.

Для выделения другого продукта реакции — роданистоводородног аллил-*п*-анизидина, мы, как и в наших предыдущих работах, воспользо вались тем, что в горячей воде он растворяется значительно лучше, че аллил-*п*-анизидил-тиомочевина. Экстрагированием горячей водой из все смесей системы мы извлекли интересующее нас вещество. Отогнав вод под вакуумом ($p$ = 10—20 *мм* рт. ст.), нам удалось получить вязкую бурого цвета жидкость с содержанием более 60% роданистоводородног аллил-*п*-анизидина (последний определялся колориметрическим методо по концентрации $SCN^-$ [1]). Остальные 40% приходятся на аллил-*п* анизидил-тиомочевину, которая также частично растворяется и переходи в водный раствор.

Полученную указанным способом вязкую жидкость мы подвергли электролизу в приборе, описанном в одной из наших работ [1]. Услови электролиза те же. При этом наблюдались следующие явления у электро дов.

У анода выделялся кислород в количестве, несколько раз меньше, че следовало ожидать, зная количество пропущенного электричества. Эт свидетельствует о том, что часть выделяющегося кислорода расходуетс на окисление продукта электролиза.

Анолит во время электролиза остается бесцветным, но дает положитель ную реакцию на $SCN^-$, причем интенсивность реакции с хлорным железо возрастает по мере протекания электролиза. В конце электролиза ано лит дает положительную реакцию также и на ион $SO^{2-}_4$ (с $BaCl_2$). Посл нейтрализации анолита KOH и выпаривания воды нам удалось выделит в кристаллическом виде как KCNS, так и $K_2SO_4$.

У катода выделялся водород в количестве, эквивалентном количеств пропущенного электричества. Католит по мере протекания электролиз желтел, давал интенсивную характерную окраску с фенолфталеино (pH > 10) и титровался кислотой.

Результаты электролиза дают нам основание считать, что у электродо протекают следующие электрохимические реакции:

у анода:

$$4SCN^- + 4H_2O \rightarrow 4HSCN + O_2 + 2H_2O + 4e^-;$$

катода:

$$\left[CH_3-O-C_6H_4-NH_2-CH_2-CH=CH_2\right]^{+}+2\,H_2O+2e^{-}\rightarrow$$

$$\rightarrow 2\left[CH_3-O-C_6H_4-NH_2^{+}-CH_2-CH=CH_2\right][OH^{-}]+H_2.$$

Это подтверждает предложенную нами выше схему химического взаимодействия между компонентами системы.

## Выводы

1. Методами физико-химического анализа изучена система аллиловое горчичное масло — *n*-анизидин.

2. Установлено, что в системе, наряду с протеканием основной реакции, приводящей к образованию аллил-*n*-анизидил-тиомочевины, получается роданистоводородный аллил-*n*-анизидин, который является электролитом.

Львовский медицинский институт

Поступила 9.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Мискиджьян, Ж. общ. химии, 26, 1046, 1956; 27, 1755, 1957; С. П. Мискиджьян и Ф. Н. Козленко, Сообщ. ВХО им. Менделеева, вып. 1, 37, 1953.
2. Н. А. Трифонов, Изв. Пермск. биол. научно-иссл. ин-та, 7, 343, 1931.
3. Н. С. Курнаков, Собр. избр. работ, т. 1, Изд-во АН СССР, 1938, стр. 25.

---

## ELECTROLYTIC DISSOCIATION IN NON-AQUEOUS SOLUTIONS

### IX. THE SYSTEM *p*-ANISIDINE — ALLYLIC MUSTARD OIL

*S. P. Miskidzh'yan (Lvov)*

Summary

The system allylic mustard oil—*p*-anisidine has been studied with the aid of methods of physico-chemical analysis. It has been established that two parallel reactions take place in the system, leading to the formation of allyl-*p*-anisidyl-thiourea and allyl-*p*-anisidine rhodanate, which is an electrolyte.

On the basis of the electrolysis of allyl-*p*-anisidine rhodanate a mechanism has been advanced of its electrolytic dissociation.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

# ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ $ClO_{2\,р-р} + e \rightleftarrows ClO^-_{2\,р-р}$ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

*Н. В. Троицкая, К. П. Мищенко и И. Е. Флис*

Известно, что $ClO_2$ и хлориты находят широкое применение в качестве окисли[телей].

Было установлено [1, 2], что при их воздействии на растительные и древесны[е] волокна происходит разрушение лигнина, красящих веществ и окисление конечны[х] полуацетальных и гидроксильных групп макромолекул клетчатки. При этом глюко[зид]ные связи внутри отдельных молекул не разрушаются. Следовательно, в данно[м] случае окислительные процессы не сопровождаются деструкцией волокна, котор[о]е в связи с этим не теряет механической прочности и приобретает ценные химически[е] и физико-химические свойства [4—5].

Вышеуказанное обстоятельство явилось причиной того, что растворы $ClO_2$ и хло[ритов] получили всеобщее признание как новое белящее средство в целлюлознобумаж[]ном производстве и текстильной промышленности.

Обычно процесс отбелки производится в слабокислой среде [3], где имеет мест[о] равновесие:

$$ClO_{2\,р-р} + e \rightleftarrows Cl^-_{2\,р-р}. \quad (1)$$

В связи с этим изучение его может явиться одной из ступеней на пути к термоди[]намической характеристике процессов окисления в растворах хлорита и двуокис[и] хлора. Кроме того, равновесие (1) в сочетании с другими может быть применено дл[я] термодинамической характеристики и других процессов с участием двуокиси хлор[а] или хлоритов в растворе.

В литературе опубликовано несколько исследований окислительных потенциало[в] растворов хлоритов и $ClO_2$.

Так, например, Холст [6] измерял окислительные потенциалы в забуференны[х] растворах, полученных сливанием растворов хлорита натрия и $ClO_2$ при 18÷20° С. Значения pH были: 3,98; 5,01; 6,81. Автор нашел, что окислительно-восстановител[ь]ному равновесию, имеющему место в растворе, соответствует нормальный окислител[ь]ный потенциал, равный 0,95 V. Значения $\varphi^0_{ClO_2/ClO^-_2}$, данные Холстом, по-видимому, не вполне соответствуют равновесному состоянию, так как при их вычислении кон[]центрации $ClO_2$ и $NaClO_2$ в растворе не определялись, а подсчитывались из соотно[]шения объемов сливаемых растворов.

Позднее И. Е. Флис совместно с Т. М. Васильевой [7] провели измерения окисли[]тельных потенциалов при 25° С в растворах хлоритов в широких пределах pH.

Зависимость между окислительным потенциалом и pH, найденная этими авт[о]рами, в различных интервалах pH подчинена различным закономерностям. Было п[о]казано, что в области pH = 4÷6 окислительный потенциал сравнительно мало зав[и]сит от активной кислотности среды. Подкисление раствора хлорита сопровождаетс[я] накапливанием $ClO_2$, и, по предположению авторов, в зоне pH от 4 до 6 окислительн[о-] восстановительный потенциал определяется равновесием (1).

В работе одного из нас [8] было показано, что потенциал платинового электрод[а] в растворе, содержащем хлорит и двуокись хлора, в слабокислой среде (pH = 6÷ действительно определяется равновесием (1) и обратим.

Из опытных данных И. Е. Флис вычислил нормальный потенциал этого равнов[е]сия, $\varphi^0_{ClO_2/ClO^-_2}$, который оказался равным при 25° 0,934 V [8].

Обратимость э. д. с. на платиновом или золотом электродах в слабокислых ра[с]творах хлорита и двуокиси хлора, по-видимому, вытекает из работы Холста [6]. Наличие ее предполагается также Доджеиом и Таубе [9] и Латимером [10].

Основываясь на результатах исследований, выполненных вышеуказа[н]ными авторами, мы провели изучение потенциала платинового электрод[а] в растворах хлорита и двуокиси хлора в зоне pH от 4 до 6, считая, что изм[е]ренные величины обусловлены равновесием (1). Потенциометрически[е] опыты выполнены при 10, 25, 35 и 50° С, т. е. в том интервале температу[р], в котором изучаемые системы наиболее часто применяются в практике.

## Экспериментальная часть

Все измерения потенциалов и pH исследуемого раствора проводились мпенсационным методом при помощи потенциометра Рапса, в схему торого была включена электрометрическая усилительная лампа типа [illegible]О1. Вторым полуэлементом служил насыщенный каломельный электд. Нужный температурный режим поддерживался в термостатах, куда мещались каломельный электрод и рабочий сосуд с пришлифованной ышкой и укрепленными в ней стеклянным и платиновым электродами.

Таблица 1

**Результаты опытных определений потенциала равновесия (1)**

| pH | $C_{ClO_2} \cdot 10^3$, моль/л | $\mu \cdot 10^2$ | $f_{ClO_2}$ | $a_{ClO_2} \cdot 10^3$ | $\varphi_{оп}$, V | $\varphi^{\circ}_{ClO_2/ClO_2^-}$, V |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $T = 283°$ K | | | |
| 5,05 | 6,60 | 4,131 | 0,7914 | 12,36 | 0,678 | 0,952 |
| 5,05 | 7,48 | 5,021 | 0,7551 | 14,95 | 0,670 | 0,946 |
| 5,00 | 2,64 | 3,655 | 0,8024 | 9,35 | 0,668 | 0,952 |
| 5,00 | 5,72 | 3,296 | 0,8114 | 8,03 | 0,681 | 0,948 |
| 5,00 | 7,92 | 2,990 | 0,8194 | 7,03 | 0,692 | 0,948 |
| 5,05 | 6,60 | 4,125 | 0,7914 | 12,27 | 0,678 | 0,952 |
| 5,05 | 6,60 | 5,059 | 0,7718 | 15,87 | 0,669 | 0,949 |
| 5,50 | 2,08 | 3,564 | 0,8046 | 8,94 | 0,663 | 0,948 |
| 5,50 | 5,40 | 3,272 | 0,8119 | 8,58 | 0,680 | 0,950 |
| 5,50 | 7,92 | 2,949 | 0,8206 | 7,22 | 0,691 | 0,948 |
| | | | $T = 298°$ K | | | |
| 4,95 | 4,28 | 3,327 | 0,8106 | 9,06 | 0,676 | 0,941 |
| 4,90 | 1,43 | 3,566 | 0,8046 | 9,95 | 0,688 | 0,934 |
| 5,00 | 4,28 | 4,574 | 0,7818 | 12,93 | 0,662 | 0,936 |
| 4,85 | 1,43 | 3,711 | 0,8011 | 9,91 | 0,640 | 0,935 |
| 4,90 | 3,33 | 3,525 | 0,8056 | 9,29 | 0,665 | 0,937 |
| 4,95 | 5,24 | 3,303 | 0,8112 | 8,69 | 0,681 | 0,939 |
| 5,00 | 5,24 | 4,629 | 0,7805 | 13,74 | 0,665 | 0,935 |
| 5,43 | 1,90 | 3,699 | 0,8013 | 10,05 | 0,654 | 0,940 |
| 5,43 | 5,24 | 3,252 | 0,8125 | 8,98 | 0,682 | 0,941 |
| 5,43 | 4,76 | 6,329 | 0,7485 | 18,61 | 0,656 | 0,937 |
| | | | $T = 308°$ K | | | |
| 4,72 | 4,84 | 3,113 | 0,8162 | 8,25 | 0,668 | 0,920 |
| 4,72 | 6,16 | 2,895 | 0,8231 | 7,96 | 0,678 | 0,922 |
| 4,77 | 7,04 | 3,835 | 0,7982 | 11,41 | 0,655 | 0,916 |
| 4,77 | 4,84 | 4,769 | 0,7776 | 16,33 | 0,650 | 0,920 |
| 5,37 | 3,04 | 3,591 | 0,8039 | 8,91 | 0,651 | 0,917 |
| 5,37 | 5,22 | 2,842 | 0,8235 | 8,86 | 0,670 | 0,922 |
| 5,37 | 8,26 | 3,031 | 0,8183 | 7,21 | 0,682 | 0,917 |
| 5,37 | 6,96 | 4,261 | 0,7883 | 11,83 | 0,665 | 0,917 |
| 5,37 | 6,52 | 5,393 | 0,7654 | 15,98 | 0,655 | 0,917 |
| 5,37 | 2,61 | 3,102 | 0,8164 | 9,23 | 0,651 | 0,922 |
| | | | $T = 323°$ K | | | |
| 4,74 | 9,90 | 3,733 | 0,8005 | 11,70 | 0,666 | 0,896 |
| 4,74 | 9,45 | 4,552 | 0,7821 | 15,30 | 0,654 | 0,894 |
| 4,69 | 4,05 | 3,288 | 0,8116 | 8,57 | 0,650 | 0,896 |
| 4,69 | 6,30 | 3,093 | 0,8166 | 8,26 | 0,666 | 0,899 |
| 4,69 | 9,00 | 2,852 | 0,8231 | 7,03 | 0,676 | 0,895 |
| 4,74 | 7,20 | 3,919 | 0,7962 | 12,62 | 0,658 | 0,899 |
| 4,74 | 6,75 | 4,772 | 0,7775 | 16,44 | 0,645 | 0,896 |
| 5,34 | 3,15 | 3,579 | 0,8042 | 9,22 | 0,645 | 0,900 |
| 5,34 | 9,00 | 3,063 | 0,8175 | 6,89 | 0,675 | 0,894 |
| 5,34 | 7,20 | 4,336 | 0,7866 | 12,12 | 0,657 | 0,897 |

Двуокись хлора была получена путем восстановления хлората кал щавелевой кислотой в присутствии серной кислоты [11].

Сжижением газ очищался от примеси $CO_2$ и от возможных примес хлора и затем при испарении поглощался дистиллированной водой, п лученной при двойной перегонке с добавками $KMnO_4$.

Раствор хлорита натрия приготовлялся действием $Na_2O_2$ («х. ч.») водный раствор $ClO_2$ [12].

Перед опытом растворы хлорита натрия и $ClO_2$ анализировались на с держание ионов: $ClO_2^-$, $ClO^-$, $Cl^-$, $ClO_3^-$, $OH^-$, $HCO_3^-$, $CO_3^{2-}$ [13 — 15 Исследуемый раствор получался путем сливания определенных объем растворов $NaClO_2$ и $ClO_2$. Для создания необходимого интервала pH ра твор подкислялся обычно уксусной кислотой. Было установлено, что п следняя практически не взаимодействует ни с $ClO_2$, ни с $ClO_2^-$. Аналоги ный вывод вытекает также из литературных данных [16].

В серии потенциометрических опытов измерялись потенциал и р раствора при одновременном отборе проб для определения концентраци $ClO_2$ и хлорита в растворе. На протяжении опыта соотношения $ClO_2$ $ClO_2^-$ несколько раз менялись добавками забуференного раствора NaClC или раствора $ClO_2$; pH раствора контролировался при помощи стеклян ного электрода, который был прокалиброван по ряду буферных раство ров с pH, известными с точностью до 0,02. Потенциал платинового сетча того электрода, погруженного в раствор, в условиях наших опытов при обретал постоянство в течение 2—3 мин.

Нормальный окислительный потенциал системы рассчитывался п формуле:

$$\varphi_{ClO_2/ClO_2^-} = \varphi^{\circ}_{ClO_2/ClO_2^-} + 2,303 \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{ClO_2}}{a_{ClO_2^-}}.$$

На основании данных анализа вычислялась ионная сила раствора по уравнению Дебая и Гюккеля находился коэффициент активности активность иона $ClO_2^-$. Активность $ClO_2$ принималась приблизительно ра ной концентрации, так как последняя в исследуемых растворах невелика

Результаты измерений и расчетов представлены в табл. 1.

Обработка опытных данных привела к следующим средним значения нормальных потенциалов равновесия (1) и отвечающих им изменений изо барного потенциала системы:

Таблица 2

| $T$, °K | 283 | 298 | 306 | 323 |
|---|---|---|---|---|
| $\varphi^{\circ}_{ClO_2/ClO_2^-}$, V | 0,949±0,003 | 0,936±0,003 | 0,920±0,003 | 0,897±0,003 |
| $\Delta Z^{\circ}$, *ккал/моль* | —21,9 | —21,6 | —21,2 | —20,7 |

Обработкой экспериментального материала с применением метод наименьших квадратов были получены следующие зависимости $\varphi^{\circ}_{ClO_2/ClO_2^-}$ и $\Delta Z^{\circ}$ от температуры:

$$\varphi^{\circ}_{ClO_2/ClO_2^-} = -5,376 + 0,0613\ T - 0,0_3194T^2 + 0,0_6200T^3 V, \qquad (2$$

$$\Delta Z^{\circ} = 124,0 + 0,0,005\ T^2 - 0,0_55T^3 - 1,4\ T \text{ ккал/моль}. \qquad (3$$

## Выводы

1. Проведены потенциометрические исследования равновесия (1) применением платинового электрода и вычислены нормальные потен циалы его при 10, 25, 35 и 50° С.

2. Зависимости $\varphi^{\circ}_{ClO_2/ClO_2^-}$ и изменения изобарного потенциала исследуемой системы от температуры (интервал 10 ÷ 50°) выражаются, соответственно, уравнениями (1) и (2).

Ленинградский технологический институт

Поступила 10.I.1958

## ЛИТЕРАТУРА


1. E. Schmidt, G. Malyoth, Ber., 57, 1836, 1924.
2. A. Jeanes, S. Isbell, J. Res. Nat. Bur. Standards, 27, 125, 1927.
3. Л. Е. Аким, Л. В. Зырянова, В. Е. Кильkки, Г. А. Гладилина, Тр. Ленинград. технол. ин-та, вып. 3, 3, 1955.
4. W. Pigman, R. Goepp, Chemistry of the Carbon-hydrates, III. V., 1948.
5. E. Hagglund, Chemistry of Wood, 3, Ed., A. P., N. Y., 1951.
6. G. Holst, Svensk papperstidn., 48, 23, 1945.
7. И. Е. Флис, Т. М. Васильева, Тр. Ленинград. технол. ин-та, вып. 4, 149, 1956.
8. И. Е. Флис, Ж. физ. химии, 32, 573, 1958.
9. H. Dodgen, H. Taube, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2501, 1949.
10. В. М. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИИЛ, Москва, 1954.
11. E. Schmidt, E. Graumann, Ber., 54, 1861, 1921.
12. G. Levi, Gazz, chim. ital., 52, 56, 1922.
13. И. Е. Флис, М. К. Быняева, Тр. Ленинград. технол. ин-та, вып. 4, 157, 1956.
14. И. Е. Флис, Ж. аналит. химии, 10, 38, 1955.
15. И. Е. Флис, М. К. Быняева, Ж. аналит. химии, 11, 453, 1956.
16. E. Schmidt, F. Duysen, Ber., 54, 3242, 1921.


---

## INVESTIGATION INTO THE EQUILIBRIUM $ClO_{2_{sol.}} + e \rightleftarrows ClO^-_{2_{sol.}}$ IN AQUEOUS SOLUTIONS AT VARIOUS TEMPERATURES

*N. V. Troitskaya, K. P. Mishchenko* and *I. E. Flis (Leningrad)*

### Summary


Potentiometric investigations have been made of the equilibrium $ClO_{2_{sol}} + e \rightleftarrows ClO^-_{2_{sol}}$ using a platinum electrode, its normal potentials being calculated at 10, 25, 35, 50°. The temperature dependence of $\varphi^{\circ}_{ClO_2/ClO_2^-}$ and $\Delta Z^{\circ}_{ClO_2/ClO_2^-}$ of the system (over the range 10—50°) is expressed by the following equations, respectively:

$$\varphi^{\circ}_{ClO_2/ClO_2^-} = -5.376 + 0.0613\ T - 0.0_3194\ T^2 + 0.0_6200\ T^3 \text{V} \quad (2)$$

$$\Delta Z^{\circ}_{Cl_2O/ClO_2^-} = 124.0 + 0.0_25\ T^2 - 0.0_55 T^3 - 1.4\ T\ kcal/mole. \quad (3)$$


---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 7

# О СТАЦИОНАРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ ОКИСИ АЗОТА В РАЗРЯДЕ

## II. ОПЫТЫ С УЗКОЙ ТРУБКОЙ И ВОЗДУХОМ

*А. Н. Мальцев, Е. Н. Еремин и И. Н. Воробьева*

В статье Е. Н. Еремина и А. Н. Мальцева [1] изложены результаты исследования зависимости стационарных концентраций окиси азота $[\%NO]_\infty$ при синтезе ее из воздуха в тлеющем разряде от силы тока при разных давлениях в широком сосуде.

В настоящей работе изучена та же зависимость $[\%NO]_\infty$ при давлениях между 50 и 300 *мм* рт. ст. для воздуха в узком реакторе.

### Экспериментальная часть

Синтез окиси азота в разряде производился в циркуляционной установке, описанной ранее [1]. Электрическая схема и методика работы были аналогичны тем, которые приведены в статье [1]. Реактор (рис. 1) представлял собой кварцевую трубку

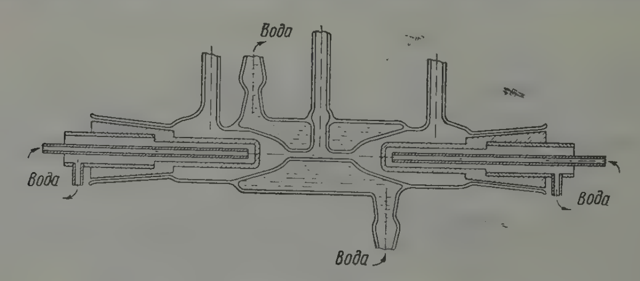



Рис. 1. Продольный разрез реактора

с электродами из нержавеющей стали, посаженными на шлифах. Диаметр трубки в зоне горения разряда был равен 3 *мм*; длина узкой части — 32 *мм*, расстояние между электродами 60 *мм*. При циркуляции во время опыта газ входил в трубку с двух сторон в широкие околоэлектродные пространства и покидал ее через отросток в середине зоны разряда.

Результаты опытов. На рис. 2 (кривые *1—4*) даны экспериментальные кривые зависимости стационарной концентрации окиси азота от силы тока для давлений 50, 100, 200 и 300 *мм* рт. ст. Из рисунка видно, что существуют два типа зависимости $[\%NO]_\infty$ от силы тока: 1) при давлениях 50 и 100 *мм* рт. ст. (кривые *1* и *2*) стационарная концентрация окиси азота сначала растет, затем, по-видимому, стремится к пределу; 2) при давлениях 200 и 300 *мм* рт. ст. (кривые *3* и *4*) после резкого возрастания $[\%NO]_\infty$ проходит через максимум.

На том же рисунке (кривые *5—8*) приведена для сравнения зависимость $[\%NO]_\infty$ — сила тока для широкого реактора. Как видно из рисунка, общий характер кривых $[\%NO]_\infty - i$ для узкого и широкого реакторов одинаков.

Различие, однако, состоит, во-первых, в том, что в узкой трубке как предельные, так и максимальные концентрации значительно (примерно

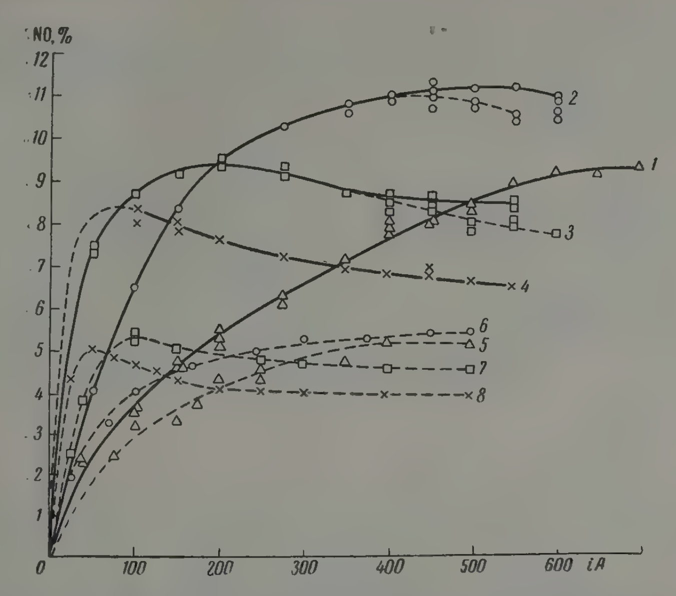



Рис. 2. Зависимость стационарной концентрации окиси азота от силы тока. Для узкой трубки: *1* — 50 *мм* рт. ст.; *2* — 100 *мм* рт. ст.; *3* — 200 *мм* рт. ст.; *4* — 300 *мм* рт. ст. Кривые *5*, *6*, *7* и *8* относятся к широкому сосуду. Кривая *1* не может быть продолжена в сторону больших сил тока, а кривая *4* — в сторону меньших вследствие ограниченности технических возможностей установки

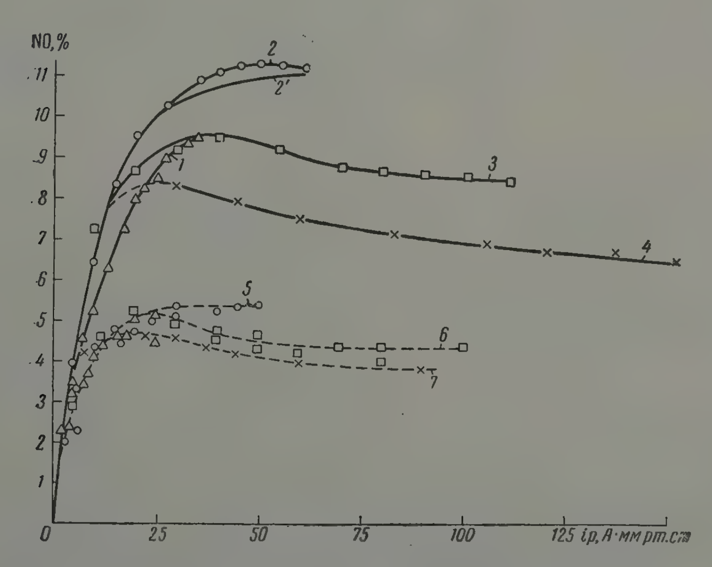



Рис. 3. Зависимость стационарной концентрации окиси азота от переменной $ip$. Нумерация кривых соответствует рис. 2. Кривая *2'* вычислена по формуле (1) со значением констант: $a = 0{,}794$ и $b = 0{,}00494$. Кривые *5*, *6* и *7* относятся к широкому сосуду

вдвое) превышают концентрации, достигавшиеся в широком сосуде. При этом концентрация окиси азота, равная 11,3%, полученная при 100 *мм* рт. ст., значительно больше когда-либо достигавшихся концентраций NO при

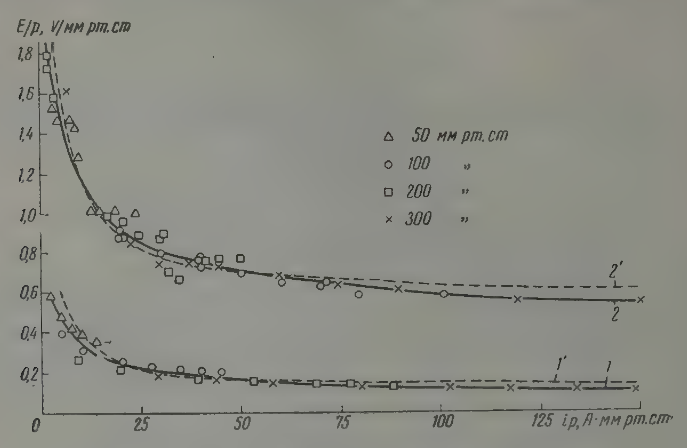



Рис. 4. Зависимость относительного градиента потенциала $E/p$ (V/*мм·мм* рт. ст.) от переменной $ip$ (*A·мм* рт. ст.): *1* — опытная кривая для узкого реактора; *1′* — вычисленная кривая по формуле (1) со значением констант $C = 0{,}12$ V/*мм·мм* рт. ст. и $d = 2{,}38$ V·A/*мм*. Кривые *2* и *2′* — опытная и вычисленная по формуле (1) для широкого сосуда

прямом синтезе ее из воздуха. Во-вторых, максимумы при 200 и 300 *мм* рт. ст. в случае узкого реактора не достигают предельной концентрации окиси азота, устанавливающейся при более низких давлениях, как это приблизительно имеет место в широком реакторе (рис. 2, кривые *5—8*). Это, по-видимому, связано с причинами, появляющимися дополнительно в условиях больших давлений и сил тока и, как указывалось ранее [1], ведущими к появлению в этих условиях максимумов концентраций.

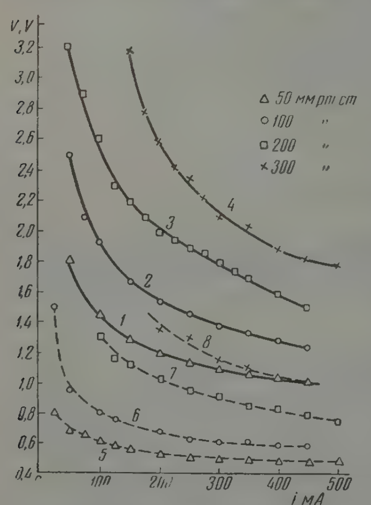



Рис. 5. Вольтамперные характеристики: $V$ ($KV$) от $i$ (*ма*) для воздуха: *1, 2, 3* и *4* получены для узкой трубки; *5, 6, 7* и *8* — для широкого сосуда

Более общий характер зависимости между стационарной концентрацией окиси азота и электрическими характеристиками разряда можно наблюдать, если рассмотреть $[\%NO]_\infty$ как функцию произведения силы тока на давление ($ip$). Такая связь между $[\%NO]_\infty$ и $ip$ была впервые установлена Е. Н. Ереминым и Б. Г. Людковской [2].

В нашей работе также наблюдается такая зависимость. Откладывая на ординате $[\%NO]_\infty$, а на абсциссе значение $ip$ мы получили, как это видно на рис. 3, при малых $ip$ довольно близкое совпадение кривых для всех давлений, как было раньше найдено Е. Н. Ереминым и А. Н. Мальцевым [1] для воздуха в широком реакторе. Затем, по мере роста $ip$, кривые расходятся и при больших $ip$ идут почти парал-

ельно оси абсцисс, т. е. % NO, начиная с некоторых значений $ip$, меняется мало (кривые *2*, *3*, *4*, на рис. 3).

Для сравнения на том же рис. 3 (кривые *5* — *7*) дана зависимость % NO — $ip$ для воздуха в широком сосуде, взятая из работы [1]. Произведение $ip$ (сила тока $\times$ давление), как показано в [1], непосредственно связано с электрическими характеристиками разряда.

На рис. 4 дана зависимость отношения напряжения горения разряда в вольтах к длине разрядного промежутка (миллиметры) и давлению (*мм* рт. ст.) от $ip$. При относительно больших давлениях, с которыми мы работали, эту величину можно отождествить со средним градиентом потенциала в столбе разряда $E/p$. Для всех изученных давлений, как видно на рис. 4, кривая *1* сначала резко падает с увеличением $ip$, а затем переходит в почти горизонтальную прямую. Опытная кривая может быть описана эмпирической формулой, предложенной в [1]:

$$\frac{E}{p} = C + \frac{d}{ip}, \tag{1}$$

где $C = 0{,}12$ V/*мм*·*мм* рт. ст. и $d = 2{,}38$ V·A/*мм*. На этом же рисунке дана опытная кривая $E/p$ — $ip$ (кривая *2*) для воздуха в широком сосуде [1], которая передается той же формулой с константами $C = 0{,}575$ V/*мм*·*мм* рт. ст. и $d = 6{,}25$ V·A/*мм* (кривая *2*).

Как видно из рисунка, характер зависимости $E/p$ — $ip$ одинаков в обоих случаях. Вместе с тем кривая для узкого сосуда лежит значительно ниже кривой для широкого сосуда. Относительные продольные градиенты потенциала в узком сосуде приблизительно в четыре раза меньше, чем в широком. Кривые рис. 4 получены на основе вольтамперных характеристик разряда, снятых для всех изученных давлений. Напряжение горения разряда измерялось вольтметрами С-95 и С-96 и сравнивалось с показаниями, полученными при помощи измерительных трансформаторов НОМ-6 и НОМ-10. Показания различных приборов совпадали вполне удовлетворительно. На рис. 5 даны вольтамперные характеристики для воздуха в узком (кривые *1*—*4*) и широком сосудах (кривые *5*—*8*). Типичный характер падающих вольтамперных характеристик сохраняется в обоих случаях.

## Обсуждение результатов

Согласно ранее выполненным расчетам [3] максимальная термодинамически равновесная концентрация окиси азота в воздухе при 50 *мм* рт. ст. равна 3,18 объем.%, а при 100 *мм* рт. ст. лишь на несколько десятых процента больше. Таким образом, предельная концентрация окиси азота 11,3%, полученная нами при 100 *мм*, более чем в три раза превышает максимально возможную равновесную, а это безусловно доказывает нетермический характер активации реакции. В то же время она в два раза выше наибольшей предельной концентрации окиси азота, полученной в широком сосуде (5,5%) [1].

В связи с качественным сходством зависимостей $[\%NO]_\infty$ от силы тока и переменной $ip$, полученных для широкого и узкого сосудов, мы можем, используя аргументацию первой статьи [1], считать, что прохождение кривых через максимумы при более высоких давлениях связано с причинами, появляющимися дополнительно в этих условиях при больших силах тока. Эти причины, возможно, связаны с повышенной температурой газа, развивающейся при больших давлениях и силах тока и усиливающей разложение окиси азота. В самом деле, по данным работы [4] гетерогенное (на кварце) разложение окиси азота становится заметным при 500° С, а гомогенное — при 800° С. В условиях больших давлений и сил тока в наших опытах такие температуры вполне реальны. С дру-

гой стороны, кривая *2* рис. 2, относящаяся к 50 *мм* рт. ст., стремится, по-видимому, к тому же пределу, что и кривая *2*, полученная при 100 *мм*. Поэтому, так же как и в первой статье, мы можем предположить, что при отсутствии упомянутых выше дополнительных причин зависимость стационарной концентрации окиси азота от $ip$ выражалось бы одной кривой, стремящейся для всех давлений к пределу 11,3%. Строго говоря, это не совсем так; функции от $ip$ для 50 и 100 *мм* (кривые *1* и *2* рис. 3) не совпадают точно, но все же они расположены несравненно ближе друг к другу, чем кривые *1* и *2* (рис. 2), представляющие зависимость $[\%NO]_\infty$ просто от силы тока. Иными словами, мы полагаем, что первоначально, т. е. при малых $ip$ процессы образования и разложения окиси азота обусловлены чисто «электрическими причинами» без наложения процессов термического характера. В этой области концентрации NO как в широком сосуде, так и в узкой трубке является приблизительно однозначной функцией от $ip$. Как показано в статье [1], эту функцию можно представить в виде

$$[\%NO]_\infty = \frac{a\,[ip]}{[1 + b\,(ip)^2]^{1/2}}, \qquad (2)$$

где $a$ и $b$ — постоянные. Расчеты показывают, что кривую *2* рис. 3 можно с удовлетворительной точностью вычислить по соотношению (2), полагая $a = 0{,}794$ и $b = 0{,}00494$, т. е. при константе $a$, в точности совпадающей с найденной для широкого сосуда, и при константе $b$, в 4,24 раза меньшей соответствующего значения для широкого сосуда. Вычисленная кривая *2'* на рис. 3 лишь при $ip = 30-55$ несколько расходится с опытной.

В соответствии с кинетическим уравнением для реакции окисления азота в разряде

$$\%NO = \frac{k_0}{k_1}(1 - e^{-k_1 t}),$$

полученном в одной из прежних работ [5], стационарная концентрация $[\%NO]_\infty = k_0/k_1$, где $k_0$ — обобщенная константа образования окиси азота, $k_1$ — константа первого порядка разложения. Следовательно,

$$\frac{a\,(ip)}{[1 + b\,(ip)^2]^{1/2}} = \frac{k_0}{k_1},$$

или

$$k_0 = \theta a\,(ip) \text{ и } k_1 = \theta\,[1 + b\,(ip)^2]^{1/2},$$

где $\theta$ — коэффициент пропорциональности, который, вообще говоря, может быть различен для узкой трубки и широкого сосуда. Отметив величины, относящиеся к узкой трубке штрихом и приняв во внимание, что $a' = a$, получим для отношения констант в обоих случаях:

$$\frac{k_0'}{k_0} = \frac{\theta'}{\theta}; \quad \frac{k_1'}{k_1} = \frac{\theta'}{\theta}\,\frac{[1 + b'\,(ip)^2]^{1/2}}{[1 + b\,(ip)^2]^{1/2}} \xrightarrow[(ip)\to\infty]{} \frac{\theta'}{\theta}\left[\frac{b'}{b}\right]^{1/2}.$$

Есть основания полагать, что $\theta'/\theta > 1$. Поэтому, если $k_0'/k_0$ при переходе от широкой трубки к узкой увеличится в $\theta'/\theta$ раз, то $k_1'/k_1$ увеличится, вообще говоря, в меньшее число раз, а именно в пределе (т. е. при $ip \to \infty$) в $\frac{\theta'}{\theta}\left[\frac{b'}{b}\right]^{1/2}$ раз. Таким образом, что непосредственную причину увеличения стационарных концентраций в узкой трубке можно видеть в относительно менее интенсивном протекании реакции разложения окиси азота, связанной, возможно, с действием непосредственно прилегающей к зоне разряда кварцевой поверхности. Каков же механизм действия поверхности? Для ответа на этот вопрос следует напомнить, что в ши-

ком сосуде зона разряда, размеры которой зависят от силы тока и вления, окружена диффузной областью желто-зеленого свечения, являю-гося, как показали А. Л. Шнеерсон и Е. Н. Еремин [6], хемилюми-ценцией реакции окисления азота атомным кислородом:

$$NO + O + M = NO_2 + M + h\nu.$$

едовательно, в околоразрядной области несомненно наличие значитель-х концентраций атомов кислорода, которые могут инициировать цеп-е разложение окиси азота:

$$O + NO \rightarrow O_2 + N - 32{,}5\ \textit{ккал}^*;$$

$$N + NO \rightarrow N_2 + O + 75{,}5\ \textit{ккал}^*.$$

одобный механизм был предположен Вайзе и Фречем [4] для термиче-ой реакции разложения NO. В данном случае, однако, различие состоит том, что атомный кислород образуется в разряде и диффундирует в около-зрядные области. С этой точки зрения может быть понятна и роль стенки узкой трубке, препятствующей развитию диффузных областей и обры-ющей цепное разложение окиси азота вне разряда.

В заключение остановимся на факте наличия в узкой трубке значитель-меньших относительных градиентов потенциала по сравнению с широ-им сосудом (рис. 4). Этот факт представляется, на первый взгляд, не-олько удивительным, так как обычно считается, что уменьшение радиу-трубки ведет к увеличению $E/p$ вследствие возрастающей потери заря-енных частиц на стенках. В нашем случае, однако, сравниваются не ве трубки, а широкий сосуд, в котором разряд горит в виде свободного ламени, с узкой трубкой. В сосуде, содержащем в средней своей части ламя разряда, очевидно, возникают интенсивные конвекционные токи аза, продувающие разряд и ведущие к потере заряженных частиц и хлаждению разряда. Кроме того, в свободно горящем пламени амбипо-рная диффузия заряженных частиц ничем не ограничена, они как бы асползаются в разные стороны, и для сосредоточения их на электродах, то необходимо для поддержания тока, требуются повышенные градиенты отенциала.

При больших силах тока (450—600 *ма*) в некоторых опытах обна-уживали снижение $[\%NO]_\infty$. Так из рис. 2 видно, что при значитель-ых силах тока кривые *2*, *3* разветвляются. Можно отметить, что низ-ие ветви этих кривых соответствуют $[\%NO]_\infty$, полученным в опытах, огда стенки реактора были заметно покрыты, по-видимому, окислами елеза за счет распыления электродов. Возможно, что эти факты свя-аны между собой.

## Выводы

1. В продолжение прежней работы [1] изучена зависимость стационар-ых концентраций окиси азота от силы тока при давлениях 50, 100, 200 300 *мм* рт. ст. при синтезе ее из воздуха в электрическом разряде в узкой рубке ($d = 3$ *мм*).

2. Подтверждены ранее найденные зависимости $[\%NO]_\infty$ от произведе-ия силы тока на давление.

3. Показано, что $[\%NO]_\infty$ в узкой трубке примерно в два раза выше, ем в широком сосуде, что, вероятно, связано с относительно меньшей коростью разложения окиси азота.

4. Достигнута стационарная концентрация окиси азота, равная 1,3 объемн. %, превышающая все ранее получавшиеся при синтезе NO из оздуха.

---

* Здесь приняты энергии диссоциации $N_2$ и NO, равные соответственно 225,2 149,7 *ккал/моль*.

5. Показано, что относительные продольные градиенты потенциал[а] в узкой трубке примерно в четыре раза ниже, чем в широком сосуде.

6. Результат обсужден с точки зрения цепного разложения окиси азота.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 10.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Еремин и А. Н. Мальцев, Ж. физ. химии, 30, 1616, 1956.
2. Е. Н. Еремин и Б. Г. Людковская, Тр. ГИАП, 2, 98, 1953.
3. Е. Н. Еремин и А. Н. Мальцев, Ж. физ. химии, 30, 1179, 1956.
4. H. Wise, F. Frech, J. Chem. Phys., 20, 1724, 1952.
5. С. С. Васильев, Н. И. Кобозев и Е. Н. Еремин, Ж. физ. химии, 7, 619, 1936.
6. А. Л. Шнеерсон и Е. Н. Еремин, Ж. физ. химии, 26, 1493, 1952.

---

## ON THE STEADY STATE CONCENTRATIONS OF NITROGEN OXIDE IN DISCHARGE

### II. EXPERIMENTS WITH A NARROW TUBE AND AIR

*A. N. Mal'tsev, E. N. Eremin* and *I. N. Vorob'eva (Moscow)*

Summary

In continuation of the previous work (1) the dependence of the stationary concentrations of nitrogen oxide [% NO]$_\infty$ on the current strength has been studied at pressures 50, 100, 200 and 300 *mm* Hg on synthesis of the oxide from air in the electrical discharge in a narrow tube ($d = 3$ *mm*).

The previously found relation between [% NO]$_\infty$ and the product of the current strength and the pressure (*ip*) has been confirmed.

It has been shown that [% NO]$_\infty$ in a narrow tube is about twice as high as in a wide vessel, which is evidently associated with the relatively lower rate of decomposition of the nitrogen oxide.

A stationary concentration of nitrogen oxide equal to 11.3% per volume has been achieved, surpassing all results previously obtained on the synthesis of NO from air.

The relative longitudinal potential gradients in a narrow tube have been shown to be four times as low as in a wide container.

The results have been discussed from the standpoint of the chain decomposition of nitrogen oxide.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIII 1959 № 7

# ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА И ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ СООТВЕТСТВУЮЩИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

*А. У. Акопян*

Изучением перенапряжения катодного восстановления кислорода на зличных металлах занимались многие исследователи [1—10], однако ханизм этого важного процесса еще полностью не выяснен.

Процесс катодного восстановления кислорода протекает на ряде элек-одов в две стадии [1, 8, 9], которые могут быть изучены в отдельности. кислой среде этими стадиями будут

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2 \quad (1)$$

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O, \quad (2)$$

ющие в сумме реакцию

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O. \quad (3)$$

щелочной среде:

$$O_2 + 2H_2O + 2e^- = H_2O_2 + 2OH^- \quad (4)$$

$$H_2O_2 + 2e^- = 2OH^-, \quad (5)$$

з сумме

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-. \quad (6)$$

В предшествовавших работах перенапряжение катодного восстанов-ния кислорода в большинстве случаев изучалось лишь при комнатной мпературе, поэтому имеющиеся данные не позволяют определить энер-ю активации и предэкспоненциальный множитель для данной реакции. иже излагаются результаты измерений перенапряжения катодного вос-ановления кислорода на ртутном, платиновом, золотом и серебряном тодах в кислой и щелочной средах при различных температурах *.

## Экспериментальная часть

Для исследования перенапряжения катодного восстановления кислорода служила тановка, представленная на рис. 1.

Для создания разных температур система термостатировалась. Колебания тем-атуры не превышали ± 0,1° С. Сила поляризационного тока регулировалась остатом и отсчитывалась при помощи микро- и миллиамперметров.

Измерение потенциалов электродов производилось по обычной компенсационной ме с высокоомным потенциометром постоянного тока типа ППТ-1. Нуль-инструмен-служил стрелочный гальванометр, а для контроля использовался зеркальный галь-юметр.

Для приготовления ртутного электрода ртуть подвергалась двухкратной пере-ке. Поверхность ртутного электрода составляла 5 *см*. Поверхности электродов платины, серебра и золота составляли по 2,5 *см*². Золотой электрод приготовлялся очением серебряной пластины, гальваническим путем (толщина слоя 0,01 *мм*).

* Опыты со свинцовым катодом не дали воспроизводимых результатов из-за бы-ого окисления электрода.

Измерения производились в водных растворах 1,0158 $N$ $H_2SO_4$ и 1$N$NaOH. Электродом сравнения для кислой среды служил сернокислый ртутный электро $Hg_2SO_4$ — Hg, а для щелочной — окиснортутный электрод HgO — Hg. Во избежани возникновения диффузионных и термодиффузионных потенциалов электрод сравнения содержал тот же раствор, что и поляризационная ячейка и имел ту же температуру Измерения потенциалов катодов производились при 0,20, 40 и 60° С в атмосфере чистого кислорода, который поступал из электролизера при давлении 1 *атм*. Для проверки воспроизводимости каждый опы повторялся не менее трех раз, и при совпадении результатов использовался результат первого измерения. В щелочной сред наблюдалась лучшая воспроизводимость чем в кислой. Растворы приготовлялис из химически чистых реактивов.

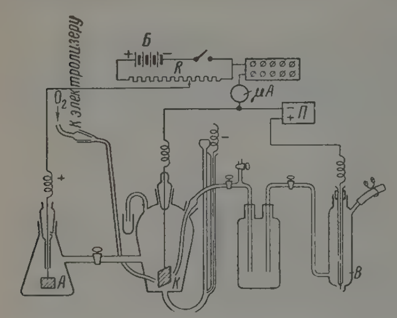



Рис. 1. Установка для измерения перенапряжения катодного восстановления кислорода

Результаты опытов. Перенапряжение катодного восстановлени кислорода определяется равенство

$$\eta = \varphi_{O_2} - \varphi_K, \quad (7$$

где $\varphi_{O_2}$ — потенциал равновесного кислородного электрода в данном растворе, по отношению к реакциям (3 или (6), а $\varphi_K$ — потенциал катода.

Для вычисления величин перенапряжения из результатов измерени в растворе 1,0158 $N$ $H_2SO_4$ были использованы данные по э. д. с. цепи [11

$$H_2 \mid H_2SO_4\,(aq) \mid Hg_2SO_4 - Hg$$

в сочетании с термодинамическими данными [12] для реакции

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O.$$

Для вычислений значений перенапряжения в растворе 1$N$ NaOH был использованы данные по э. д. с. цепи

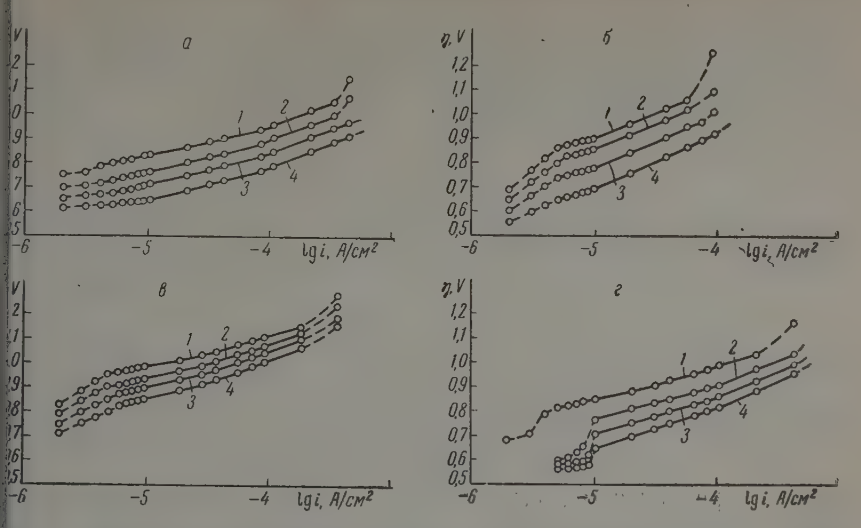
$$O_2 \mid NaOH\,(aq) \mid HgO - Hg,$$

которые были определены из термодинамических данных [12] для реакции

$$HgO = Hg + \frac{1}{2}O_2.$$

Таблица 1

| Электроды | 1,0158 $N$ $H_2SO_4$ | | | | 1 $N$ NaOH | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 20 | 40 | 60° C | 0 | 20 | 40 | 60° C |
| **Первый участок** | | | | | | | | |
| Ртуть | 1,500 | 1,475 | 1,450 | 1,425 | 0,530 | 0,525 | 0,520 | 0,515 |
| Платина | 1,455 | 1,430 | 1,400 | 1,370 | 0,475 | 0,470 | 0,465 | 0,460 |
| Золото | 1,400 | 1,370 | 1,340 | 1,320 | 0,550 | 0,540 | 0,535 | 0,530 |
| Серебро | 1,500 | 1,470 | 1,440 | 1,420 | 0,550 | 0,540 | 0,535 | 0,530 |
| **Второй участок** | | | | | | | | |
| Ртуть | 1,890 | 1,875 | 1,850 | 1,830 | 0,700 | 0,675 | 0,650 | 0,630 |
| Платина | 1,650 | 1,630 | 1,615 | 1,600 | 0,685 | 0,660 | 0,640 | 0,620 |
| Золото | 1,670 | 1,650 | 1,630 | 1,615 | 0,700 | 0,675 | 0,650 | 0,630 |
| Серебро | 1,720 | 1,715 | 1,710 | 1,700 | 0,700 | 0,675 | 0,650 | 0,630 |




...ис. 2. Зависимость перенапряжения катодного восстановления кислорода в 1,0158 ... $H_2SO_4$ от lg *i* на различных электродах: *а* — Au; *б* — Hg; *в* — Ag; *г* — Pt, и при температурах: *1* — 0; *2* — 20; *3* — 40 и *4* — 60° C

...ависимость перенапряжения от логарифма плотности тока показана на ...ис. 2 для кислой среды и на рис. 3 для щелочной среды.

На кривых рисунков отчетливо видны два участка, в каждом из ко-...орых выполняется уравнение Тафеля

$$\eta = a + b \lg i, \tag{8}$$

...це *i* — плотность тока, *a* и *b* — постоянные.

В кислой среде первый участок начинается при $i \approx 5 \cdot 10^{-6}$ А/*см*², а ...торой — при $i \approx 5 \cdot 10^{-5}$ А/*см*². В щелочной среде соответственно при $i \approx$ $\approx 2 \cdot 10^{-6}$ А/*см*² и $i = 2 \cdot 10^{-5}$ А/*см*².

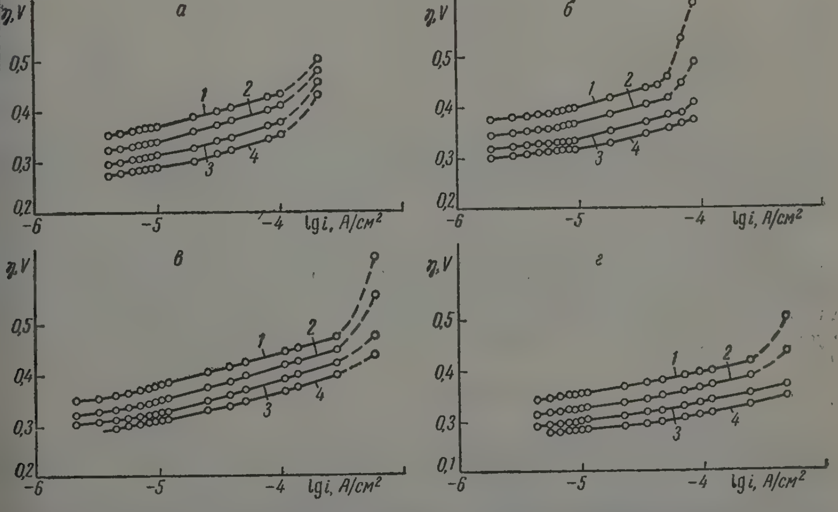



Рис. 3. Зависимость перенапряжения катодного восстановления кислорода в 1 *N* NaOH от lg *i* при различных температурах и электродах. Обозначения соответствуют рис. 2

Можно принять [1, 8, 9, 13], что первый участок кривых $\eta$, $\lg i$ отвечает восстановлению кислорода в перекись водорода, т. е. реакциям (1) или (2), а второй реакциям (2) или (5).

В табл. 1 приведены значения $a$.

Величины $b$ и

$$\gamma = 2{,}303\ RT/bF, \tag{9}$$

где $T$ — абсолютная температура, $R$ — газовая постоянная, $F$ — число Фарадея, приведены в табл. 2.

Таблица 2

| Электроды | 0 | | 20 | | 40 | | 60° C | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $b$ | $\gamma$ | $b$ | $\gamma$ | $b$ | $\gamma$ | $b$ | $\gamma$ |
| **1,0158 $N$ $H_2SO_4$, первый участок** | | | | | | | | |
| Ртуть | 0,110 | 0,49 | 0,120 | 0,48 | 0,130 | 0,47 | 0,140 | 0,47 |
| Платина | 0,110 | 0,49 | 0,120 | 0,48 | 0,130 | 0,47 | 0,140 | 0,47 |
| Золото | 0,105 | 0,51 | 0,115 | 0,50 | 0,123 | 0,50 | 0,130 | 0,50 |
| Серебро | 0,105 | 0,51 | 0,115 | 0,50 | 0,123 | 0,50 | 0,130 | 0,50 |
| **Второй участок** | | | | | | | | |
| Ртуть | 0,210 | 0,26 | 0,215 | 0,26 | 0,220 | 0,28 | 0,230 | 0,28 |
| Платина | 0,170 | 0,31 | 0,190 | 0,30 | 0,210 | 0,30 | 0,220 | 0,30 |
| Золото | 0,180 | 0,30 | 0,185 | 0,31 | 0,195 | 0,31 | 0,210 | 0,31 |
| Серебро | 0,160 | 0,33 | 0,170 | 0,34 | 0,185 | 0,33 | 0,200 | 0,33 |
| **1 $N$ NaOH, первый участок** | | | | | | | | |
| Ртуть | 0,027 | 2,00 | 0,030 | 1,93 | 0,035 | 1,80 | 0,037 | 1,78 |
| Платина | 0,027 | 2,00 | 0,030 | 1,93 | 0,033 | 1,88 | 0,035 | 1,88 |
| Золото | 0,029 | 1,86 | 0,032 | 1,81 | 0,035 | 1,80 | 0,037 | 1,78 |
| Серебро | 0,029 | 1,86 | 0,032 | 1,81 | 0,035 | 1,80 | 0,037 | 1,78 |
| **Второй участок** | | | | | | | | |
| Ртуть | 0,060 | 0,90 | 0,065 | 0,90 | 0,068 | 0,91 | 0,070 | 0,94 |
| Платина | 0,060 | 0,90 | 0,063 | 0,92 | 0,066 | 0,93 | 0,070 | 0,94 |
| Золото | 0,060 | 0,90 | 0,065 | 0,90 | 0,070 | 0,89 | 0,075 | 0,88 |
| Серебро | 0,060 | 0,90 | 0,065 | 0,90 | 0,070 | 0,89 | 0,075 | 0,88 |

Из табл. 1, 2 видно, что величины $\gamma$ в пределах точности измерений не зависят от температуры. Для первого участка в кислой среде $\gamma$ близка к 0,5; в щелочной среде наклон кривых значительно меньше, $\gamma$ близка к двум.

Для второго участка наклон кривых примерно в два раза больше, чем для первого участка; для кислой среды $\gamma$ близка к 0,25, а для щелочной среды $\gamma$ близка к единице. За исключением величины $\gamma$ для второго участка в щелочном растворе, приведенные результаты хорошо согласуются с данными для ртути и серебра имеющимися в литературе [6, 9, 13].

## Обсуждение результатов

Значения $\gamma = 2$, полученные для первого участка кривых $\eta$, $\lg i$ в щелочном растворе, отвечают наклонам кривых, которые должны наблюдаться, если потенциал электрода является равновесным по отношению к реакции (4), и плотность тока отвечает скорости диффузии $H_2O_2$ от электрода [9, 13]. Величина $\gamma$ в данном случае равна числу электронов, присоединяемых при восстановлении. На других участках кривых мы, по-видимому,

...ем дело с электрохимической поляризацией при этом, $\gamma = \alpha n$, где ...— коэффициент переноса электродного процесса [14], $n$ — число уча...вующих в реакции электронов. В частности для первого участка в кис...й среде лимитирующей стадией является реакция [13]

$$O_2 + e^- = O_2^-, \quad (10)$$

...я которой

$$\gamma = \alpha = 0{,}5.$$

...альная энергия активации электрохимического процесса определяется ...авнением [15, 16]:

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_\eta = \frac{A}{RT^2}. \quad (11)$$

...о уравнение формально приложимо при всех условиях, включая и ...асток кривой, где перенапряжение обусловлено концентрационной ...ляризацией и разностью равновесных потенциалов, отвечающих реак...ям (4) и (6), т. е. первый участок в щелочном растворе.

Опытные данные описываются уравнением

$$\eta = a + \frac{RT}{\gamma F}\ln i \quad (12)$$

...не зависящей от температуры величиной $\gamma$.

Из уравнения (12) получаем

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_\eta = \frac{\gamma F\left(a - T\frac{da}{dT}\right) - \gamma F\eta}{RT^2}. \quad (13)$$

...равнивая уравнения (11) и (13), находим, что

$$A = A_0 - \gamma F\eta, \quad (14)$$

...е

$$A_0 = \gamma F\left(a - T\frac{da}{dT}\right) \quad (15)$$

...ли

$$A_0 = \gamma F\left(a - \frac{da}{d\ln T}\right); \quad (16)$$

... — величина $A$ при $\eta = 0$.

По данным табл. 1 может быть построена зависимость $a$ от $\ln T$. Легко ...бедиться, что она имеет прямолинейный характер для всех испытанных ...ектродов. Вычисленные по уравнению (16) величины $A_0$ для процесса, ...вечающего первому участку, приведены в табл. 3. Там же даны вели...ины $A$ для плотности тока $i = 1\cdot 10^{-5}$ $A/см^2$ при 20° С, полученные при ...омощи уравнения (14)* (первый участок) и для плотности тока ...$= 1\cdot 10^{-4} A/см^2$ и 20° С (второй участок).

Величины $A$ для первого и второго участков кривых $\eta$, $\lg i$ различ...ых металлов близки между собой.

Интегрирование уравнения (9) дает

$$i = Be^{-A/RT}, \quad (17)$$

...е $B$ — предэкспоненциальный множитель, численно равный такой плот...ости тока, при которой реальная энергия активации равняется нулю.

---

* При вычислении значений $A$ для первого участка кривой в растворе 1 $N$ NaOH ...я концентрационная поляризация принята за некоторое перенапряжение $\eta$, кото...ому соответствует некоторая условная энергия активации $A$.

Таблица 3

**Энергия активации, *кал/моль***

| Электроды | 1,0158 $N$ $H_2SO_4$ | | 1$N$ NaOH | |
|---|---|---|---|---|
| | $A_0$ | $A$ | $A_0$ | $A$ |
| **Первый участок** | | | | |
| Ртуть | 20500 | 11300 | 25800 | 10200 |
| Платина | 20000 | 11700 | 24800 | 10500 |
| Золото | 20400 | 11700 | 24900 | 10600 |
| Серебро | 21700 | 11100 | 25000 | 10700 |
| **Второй участок** | | | | |
| Ртуть | 13000 | 6800 | 20900 | 12500 |
| Платина | 13100 | 6900 | 20300 | 12200 |
| Золото | 13300 | 7000 | 20900 | 12400 |
| Серебро | 13800 | 6500 | 20900 | 12200 |

Из уравнения (17) получаем

$$\lg B = \lg i + \frac{A}{2{,}303\ RT}. \tag{18}$$

При помощи уравнения (18) и данных табл. 3 были вычислены значения $B$, приведенные в табл. 4.

Таблица 4

**Предэкспоненциальный множитель $B$, А/*см*$^2$**

| Электроды | Первый участок | | Второй участок | |
|---|---|---|---|---|
| | 1,0158 $N$ $H_2SO_4$ | 1$N$ NaOH | 1,0158 $N$ $H_2SO_2$ | 1 $N$ NaOH |
| Ртуть | $3\cdot10^3$ | $4\cdot10^2$ | 12 | $2\cdot10^5$ |
| Платина | $5\cdot10^3$ | $7\cdot10^2$ | 14 | $1{,}10^5$ |
| Золота | $5\cdot10^3$ | $8\cdot10^2$ | 17 | $2\cdot10^5$ |
| Серебро | $2\cdot10^3$ | $9\cdot10^2$ | 10 | $1\cdot10^5$ |

Из табл. 4 видно, что порядок величин предэкспоненциального множителя для различных металлов в данной среде почти одинаков как в случае первого, так и в случае второго участка кривых.

Из равенства $B$ следует, что при данной $i$ величины $A$ должны быть равны. Это подтверждается данными табл. 3.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность проф. Б. Н. Кабанову и проф. М. И. Темкину за ряд весьма ценных указаний при выполнении настоящей работы.

## Выводы

1. Исследовано перенапряжение катодного восстановления кислорода на ртути, платине, золоте и серебре в кислом и щелочном растворах при 0, 20, 40 и 60° С.

2. Полученные кривые зависимости перенапряжения от логарифма плотности тока содержат по два линейных участка, отвечающих уравнению Тафеля, с различными значениями постоянных $a$ и $b$. Можно принять, что первый участок отвечает образованию перекиси водорода, и второй — образованию воды.

3. Значения $b$ показывают, что первый участок в щелочной среде отвечает концентрационной поляризации; в других случаях, по-видимому, имеет место электрохимическая поляризация.

4. Из опытных данных вычислены значения реальной энергии активации $A$ катодного восстановления кислорода и соответствующие предэкспоненциальные множители $B$. Величины $A$ и $B$ мало зависят от природы катода.

Ереванский политехнический
институт им. К. Маркса

Поступила
10.I.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Гейровский, Полярографический метод, ОНТИ, 1937.
2. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд-во АН СССР, 1947.
3. А. Н. Фрумкин, Успехи химии, 18, 9, 1949.
4. Б. Н. Кабанов, Ж. физ. химии, 22, 53, 1948.
5. З. А. Иофа, Я. Б. Шимшелевич и Е. Ш. Андреева, Ж. физ. химии, 23, 828, 1949.
6. А. И. Красильщиков, Ж. физ. химии, 23, 332, 1949.
7. А. И. Красильщиков, Тр. Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, М., 1953, стр. 71.
8. В. С. Багоцкий и Д. Л. Мотов, Докл. АН СССР, 71, 501, 1950.
9. В. С. Багоцкий и И. Е. Яблокова, Ж. физ. химии, 11, 1663, 1953.
10. В. С. Багоцкий и И. Е. Яблокова, Докл. АН СССР, 85, 599, 1952.
11. U. Harned, W. Hamer, J. Amer. Chem. Soc., 57, 31, 1935.
12. В. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, М., 1954.
13. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, М., 1952.
14. П. Делахей, Новые приборы и методы в электрохимии, М., 1957.
15. М. И. Темкин, Ж. физ. химии, 22, 1081, 1948.
16. М. И. Темкин, Тр. Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, М., 1953, стр. 181.

---

## OVERVOLTAGE OF THE CATHODIC REDUCTION OF OXYGEN AND THE ACTIVATION ENERGY OF THE CORRESPONDING ELECTROCHEMICAL PROCESSES

*A. U. Akopyan (Yerevan)*

Summary

A study has been made of the cathodic reduction of oxygen on mercury, platinum, gold and silver in acid and alkaline solutions at various temperatures. The curves obtained expressing the relation between the overvoltage and the logarithm of the current density have two linear regions corresponding to Tafel's equation with different values for the constants $a$ and $b$. It may be assumed that the first region corresponds to formation of hydrogen peroxide and the second to formation of water. The value of $b$ shows that the first region in alkaline medium corresponds to concentration polarization; in other cases, evidently electrochemical polarization takes place.

The real activation energy $A$ of the cathodic reduction of oxygen and the corresponding pre-exponential factor $B$ have been calculated from the experimental data. The values of $A$ and $B$ depend little on the nature of the cathode.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 7

# К ВОПРОСУ ОБ ОБРАЗОВАНИИ ГИДРООКИСИ АЛЮМИНИЯ

*А. А. Трапезников и А. М. Толмачев*

Гидроокиси алюминия посвящено большое число исследований, что связано со сложностью процессов, протекающих при ее образовании, а также с многообразием областей ее применения.

Целью нашей работы являлось изучение влияния pH при осаждении [1] и других условий приготовления гидроокиси алюминия на ее загущающие и некоторые другие свойства в олеосредах в связи с использованием гидроокиси в полиграфических красках. Метод осаждения при постоянном pH описан нами в [1].

По литературным данным [2—7] титрование растворов солей алюминия щелочными реагентами сопровождается образованием основных солей алюминия, устойчивость которых зависит от аниона соли [2, 3].

Основные хлориды и сульфаты алюминия были выделены в свободном состоянии [3, 4, 8, 9], причем было обнаружено, что основные хлориды хорошо растворимы и поэтому легко переходят в гидроокись при повышении pH в процессе титрования до 5,5—6,0, тогда как основные сульфаты плохо растворимы и в связи с этим устойчивы в широком интервале pH. В ряде работ [10—14] подчеркнуто большое влияние адсорбции $H^+$ и $OH^-$ ионов, а также ряда анионов на процесс титрования солей алюминия и на полноту выделения алюминия из растворов его солей.

## Экспериментальная часть

При производстве гидроокиси алюминия для полиграфических красок применяются растворы калийалюминиевых квасцов и соды, в связи с чем основная часть нашей работы была проведена с этими реагентами. В то же время, с целью упрощения условий реакции, мы применяли во многих случаях растворы едкого натра. При титровании применялись 0,4994 *N* раствор калийалюминиевых квасцов, 0,4910 *N* раствор хлорида алюминия и растворы NaOH (освобожденной от $CO_2$ приготовлением через повышенную концентрацию) различной концентрации. Титрование проводилось потенциометрически со стеклянным электродом (потенциометр ППТВ-1 с усилительной приставкой) при 18—21° С. Результаты титрования показаны в виде кривых на рис. 1. При титровании раствора квасцов раствором едкого натра 0,104 *N* была получена кривая *1*, при обратном титровании щелочи квасцами — кривая *2*. Титрование квасцов щелочью в присутствии избытка хлористого бария показано кривой *3*. Кривая *4* отражает титрование раствора хлорида алюминия щелочью (0,414 *N*). В связи с тем, что при старении системы наблюдалось изменение значений pH во времени, было предпринято специальное длительное исследование изменений pH всех растворов вдоль кривой титрования. Для этого в 20 колбочек было прилито по 20 *мл* раствора квасцов и добавлено различное количество щелочи (0,54 *N*), что позволяло построить всю кривую титрования на разных этапах старения раствора (кривые рис. 2, *а*). Первое измерение pH производилось через 30 мин. после сливания растворов, а затем периодически через определенные промежутки времени. Аналогичные измерения pH были проведены в опытах с обратным порядком сливания растворов щелочи и квасцов (кривые

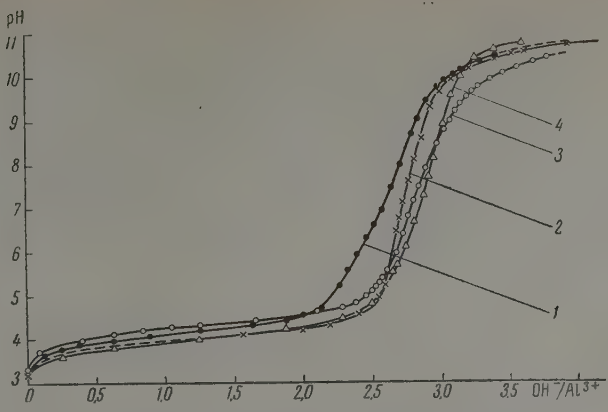



Рис. 1. Кривые титрования 0,5 $N$ растворов сульфата и хлорида алюминия различными методами

ис 2, *б*). Сливание растворов производилось с относительно большой скоростью, так что свойства системы при прямом и обратном приливании реантов не должны, по существу, отличаться. Этим же методом были изучены растворы хлорида алюминия при добавлении к ним щелочи (0,414 $N$) кривые рис. 2, *в*).

В верхнем левом углу рис. 2 приведена схема изменений pH во времени ля серии кривых *а*.

ис. 2. *а*, *б* — кривые титрования растворов сульфата и *в* — хлорида алюминия дким натром, полученные на разных стадиях старения системы. В левом верхнем глу показана схема изменения pH во времени в начальный период старения системы с сульфатом алюминия

В специальной серии осаждений гидроокись алюминия готовилась путем постепенного добавления 0,5 $N$ раствора соды к 0,5 $N$ раствору квасцов до достижения различных pH (т. е. неполным титрованием квасцов содой). При этом, чтобы избежать расщепления основной соли при более высоких pH, осадки, полученные добавлением соды до достижения pH=4,5 и pH=5,3, промывались дистиллированной водой, подкисленной соляной кислотой до таких же значений pH (остальные осадки промывались дистиллированной водой с pH = 5,8 — 6,0), до отрицательной реакции на ион $SO_4^{2-}$ в фильтрате. Осадки были высушены при 105° С, взвешены и проанализированы на содержание $SO_4^{2-}$. Полученные результаты представлены в таблице.

| pH | 4,5 | 5,3 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 8,0 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Содержание $SO_4^{2-}$ в осадке, вес. % | 40,23<br>30,11* | 28,59<br>22,02* | 21,88 | 18,92 | 16,12 | 10,91 |
| Выход в % к теоретическому в расчете на смесь $Al(OH)_3$ и $[Al(OH)_2]_2SO_4$ | 71,3<br>70,3* | 98,5<br>98,5* | 89,6 | 75,0 | 73,5 | 79,0 |

* Значения получены при промывке осадка дистиллированной водой с pH = =5,8 — 6,0.

## Обсуждение результатов

Сдвиг кривых, изображенных на рис. 1, в сторону бо́льших значений OH/Al при замене сульфатов алюминия на хлорид связан с большей растворимостью основных хлоридов и более легким переходом их в гидроокись при повышении pH. При обратном порядке титрования основной сульфат алюминия образуется, естественно, в меньшей степени, и кривая титрования также сдвигается в сторону больших значений OH/Al по сравнению с кривой прямого титрования. Аналогичные результаты получены Л. К. Лепинь и А. Я. Вайваде [2] при титровании 0,5 $N$ растворов сульфата и хлорида алюминия, но в их работе отношение OH/Al = 3,0 достигалось при pH = 7,5—8,0.

Следует отметить, что состав осадка (рассматриваемого для простоты, как смесь $Al(OH)_3$ и $[Al(OH)_2]_2SO_4$), рассчитанный по данным таблицы, приблизительно совпадает с рассчитанным по кривой титрования (рис. 1, кривая *1*). С другой стороны, данные таблицы могут дать представление о полноте извлечения алюминия из раствора квасцов при различных pH в примененных условиях улавливания осадка. Выход, близкий к 100% от теоретического выхода, рассчитанного с учетом изменения в составе осадка, получается при pH = 5,3 (см. таблицу). По-видимому, при pH<5,0 и pH>5,3 алюминий либо не осаждается полностью из раствора, либо некоторая часть осадка настолько сильно пептизирована или мелкодисперсна, что при отделении фильтрацией не улавливается.

Как видно из кривых рис. 2, старение осадков в растворах с различными pH приводит к сложному изменению формы кривой титрования.

При соотношении 3,0<OH/Al<4,0, pH в первые два часа немного уменьшается, а затем резко возрастает, оставаясь далее постоянным. При соотношениях OH/Al<3,0, pH уменьшается во времени, причем тем быстрее, чем выше начальное значение pH. На кривой титрования при этом образуются максимум и минимум, смещающиеся вниз по кривой. В кислых растворах (pH = 4,0—4,5) pH во времени почти не меняется.

Кинетику подобного изменения pH при старении смесей различных количеств перхлората алюминия и щелочи при малых концентрациях растворов подробно изучал Броссет [15], однако общие кривые титрова-

...и не строились и образование максимума на кривой титрования не отме...ось.

Сложный характер изменения формы кривой титрования при старении ...жет быть связан с несколькими одновременно идущими процессами, ча...чно описанными в литературе. Так, в соответствии с данными Фрикке ...], можно считать, что повышение pH во времени в области $3{,}0 < OH/Al <$ ...4,0 связано с уменьшением растворимости осадка гидроокиси при старе...и и с идущим вследствие этого распадом алюминатного иона по схеме:

$$\underset{\text{(раствор)}}{Al(OH)_4^-} \rightleftarrows \underset{\text{(раствор)}}{Al(OH)_3} + OH^- \rightleftarrows \underset{\text{(осадок)}}{Al(OH)_3} + OH^-. \qquad (1)$$

...тересно, что скорость возрастания pH близка для систем с $SO_4^{2-}$ и ...⁻ ионами, т. е. не зависит от анионного состава раствора, как это и сле...ет из приведенной схемы. При этом в первые два часа, когда раствори...сть гидроокиси алюминия еще относительно велика, преобладает, по...димому, реакция образования $Al(OH)_4^-$ из $Al(OH)_3$ и избыточного по ...авнению с равновесными количества $OH^-$ ионов, что приводит к некото...му уменьшению pH. При соотношении $OH/Al < 3{,}0$ уменьшение pH во ...емени можно объяснить постепенным переходом основных солей (обра...вавшихся в первый момент в кислой области pH = 4,0—4,5 и неустой...вых при более высоких pH) в гидроокись по схеме:

$$\underset{\text{(осадок)}}{Al(OH)_2X} + OH^- \rightleftarrows \underset{\text{(раствор)}}{Al(OH)_2X} + OH^- \rightleftarrows \underset{\text{(раствор)}}{Al(OH)_3} + X^- \rightleftarrows \underset{\text{(осадок)}}{Al(OH)_3} + X^-, \qquad (2)$$

...е $X - Cl^-$ или $SO_4^{2-}$.

Состав основных солей может быть при этом и иным. Так как раство...имость основных хлоридов значительно превышает растворимость основ...ых сульфатов, скорость процесса уменьшения pH в случае хлоридов на...ного больше, чем в случае сульфатов. Это подтверждается кривыми рис. 2.

Постоянство pH во времени в кислой области pH = 4,0—4,5 можно ...бъяснить устойчивостью основных солей в этой области pH.

Для объяснения появления максимума на кривой титрования рассмот...им подробнее схему (2). Скорость протекания реакции по этой схеме слева ...аправо тем больше, чем больше концентрация $OH^-$ ионов и растворимость ...сновной соли и чем меньше растворимость гидроокиси алюминия. Та...им образом, одновременно протекают два процесса: 1) уменьшение pH, про...сходящее тем быстрее, чем выше концентрация $OH^-$ ионов, вследствие ...его на кривой титрования должна была бы образоваться площадка, ...мещающаяся вниз по кривой, 2) старение гидроокиси алюминия, приво...ящее к уменьшению ее растворимости и заключающееся в переходе пер...оначально аморфной или малоустойчивой кристаллической формы гид...роокиси, например, бомита, в устойчивую кристаллическую форму гид...аргиллита, протекающее тем быстрее, чем выше pH раствора, в котором ...роисходит старение. Вследствие этого, в осадках, полученных первона...ально при более высоких pH, будет больше накоплено новой кристалличе...кой фазы, чем в осадках, полученных первоначально при более низких ...H. Большее же количество центров кристаллизации может, по-видимому, ...ривести к тому, что процесс дальнейшей кристаллизации будет проте...ать с большей скоростью. Реакция по схеме (2) и после того, как pH ... каких-либо растворах станет одинаковым, будет протекать с большей ...коростью для осадков, полученных первоначально при более высоких ...H. В связи с этим на кривой титрования образуются максимум и ...инимум, смещающиеся вниз по кривой.

Изложенная здесь схема не является вполне окончательной, однако, ...а подтверждается некоторыми качественными наблюдениями за изме...ением характера осадков при их старении в растворах с различными pH, ...также рентгенограммами, снятыми для осадков, выделенных после 420 ...ток старения из растворов сульфатов.

Так, если проследить характер осадка вдоль всей кривой титрования,

то окажется, что, начиная с низких pH, осадки представляют собой компактные крупнокристаллические частицы, но по мере повышения pH и приближения к площадке или к максимуму кривой титрования осадки становятся сильно пептизированными студнеобразно-аморфными, образующими сплошную сетку, медленно отделяющуюся от маточного раствора. При дальнейшем возрастании pH осадки вновь приобретают ярко выраженную кристалличность, их дисперсность уменьшается, частицы быстро оседают. Соответственно этому рентгенограммы осадков, выделенных из разных растворов, показывают, что в области наиболее кислых pH = = 4,10 линии интерференции достаточно четкие, далее по мере возрастания pH до максимума кривой титрования (pH = 6,6) резкость линий уменьшается, и в максимуме кривой рентгенограмма почти не имеет линий, указывая на аморфную или мелкокристаллическую природу частиц. Этот аморфный осадок является, очевидно, переходной стадией превращения неустойчивой кристаллической фазы в устойчивую. При переходе кривой через максимум к пониженным pH нарастает четкость интерференционных линий, и, наконец, в области pH = 7,7 многие первоначально широкие линии оказываются расщепленными на отдельные четкие линии. Таким образом, более быстрое понижение pH в области более высоких pH (появление максимума) связано с ускоренной кристаллизацией частиц в этой области.

Сопоставляя эти данные с имеющимися в литературе указаниями на то, что переход бемитной структуры в гидраргиллитную осуществляется через раствор, а возможно, и через промежуточное аморфное состояние [17], а также с тем, что пептизация осадка гидроокиси при старении проходит через максимум [18], что связывают с указанным выше превращением кристаллических форм, можно придти к выводу, что образование максимума на кривой титрования действительно связано с перестройкой структуры осадка гидроокиси алюминия. Эта же перестройка структуры осадка может привести и к изменению его адсорбционной способности по отношению к $H^+$ и $OH^-$ ионам. Для более подробного выяснения причин обнаруженного нами сложного характера изменения формы кривой титрования при старении системы необходимы дальнейшие исследования.

В заключение следует отметить, что кривые титрования для предельно постаревших растворов имеют почти вертикальную среднюю часть, расположенную при $OH/Al \approx 3{,}0$. Это указывает на то, что если бы осадок, образующийся при обычном титровании, сразу же отделялся в виде чистой предельно кристаллизованной $Al(OH)_3$, почти не адсорбирующей ионов из раствора, то кривая титрования уже в первый момент была бы такой же, какая получается после длительного старения.

## Выводы

1. Проведено потенциометрическое титрование растворов калийалюминиевых квасцов и хлорида алюминия содой и щелочью в различных условиях. Отмечено, что pH наиболее полного выделения алюминия из 0,5 *N* раствора квасцов 0,5 *N* раствором соды лежит в области pH = =5,0—5,3.

2. При систематическом изучении изменения формы кривой титрования раствора квасцов и хлорида алюминия щелочью во времени обнаружено появление максимума и минимума на кривой титрования. Сложный характер изменения формы кривой титрования объяснен на основе одновременно идущих процессов постепенного превращения кристаллических структур гидроокиси алюминия и перехода основных солей алюминия в гидроокись.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
18.I.1958

## ЛИТЕРАТУРА

А. А. Трапезников и А. М. Толмачев, Ж. физ. химии, **32**, 725, 1958.
Л. К. Лепинь и А. Я. Вайваде, Ж. физ. химии, **27**, 217, 1953.
G. Denk u J. Alt, Z. anorgan. Chem., **269**, 244, 1952.
H. W. Kohlschütter u. P. Hantelmann, Z. anorgan. Chem., **248**, 319, 1941.
W. D. Treadwell u O. T. Lien. Helv. chim. acta, **14**, 473, 1931.
Britton, J. Chem. Soc., **127**, 2120, 1925.
G. Denk u. L. Bauer, Z. anorgan. Chem., **267**, 89, 1952.
М. Е. Шишниашвили, В. А. Каргин и А. Л. Бацанадзе, Ж. физ. химии, **21**, 391, 1947.
Б. Е. Шишниашвили, Изв. АН СССР, **2**, 169, 1950.
S. N. Tewari u. S. Chosh, Kolloid-Z., **124**, 69, 1951.
S. N. Tewari u. S. Chosh, Kolloid-Z., **127**, 27, 1952; **130**, 167, 1953; **128**, 19, 1953.
W. A. Jajnik, Kolloid-Z., **80**, 152, 1937.
R. P. Graham u. D. Y. Crawford, J. Colloid. Sci, **2**, 5, 509, 1947.
S. P. Marion u. A. W. Thomas, J. Colloid. Sci, **1**, 221, 1946.
C. Brosset, Acta chemica Scandinavica, **6**, 910, 1952.
K. Fricke u. K. Meyring, Z. anorgan. Chem., **214**, 269, 1933. R. Fricke, Kolloid-Z., **49**, 230, 1930.
W. Feitknecht, Kolloid-Z., **136**, 52, 1954; Ch. Slonim, Z. Electrochem., **36**, 439, 1930.
G. F. Hüttig u. A. Zorner, Z. Electrochem., **35**, 184, 191, 1929; Kolloid-Z., **55**, 199, 1930.

---

## ON THE FORMATION OF ALUMINUM HYDROXIDE

***A. A. Trapeznikov* and *A. M. Tolmachev* (*Moscow*)**

Summary

Titration has been carried out of 0.5 *N* solutions of aluminum sulfate and chloride. n comparison of the results of titration of aluminum sulfate solutions and anaysis of the precipitates deposited at different pH values it has been established that the se in the titration curve at OH/Al = 2.0 begins cohen formation of the basic sulfate of ne simplest formula $[Al(OH)_2]SO_4$ ends.

Titration curves for aluminum sulfate and chloride have been obtained at various ages of aging of the system. Maxima and minima have been revealed on the titration urve, the appearance and position of which are associated with change in the structure r composition of the precipitate (aluminum hydroxide and the basic sulfates) and its olubility in the aging process.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

# ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ РАСШИРЕНИЯ *н*-ПАРАФИНА $C_{30}H_{62}$

*Ю. В. Мнюх*

В связи с изучением температурного изменения межмолекулярных расстояний в кристаллах длинноцепочечных соединений мы произвели измерение параметров характерной для многих веществ этого типа ромби-

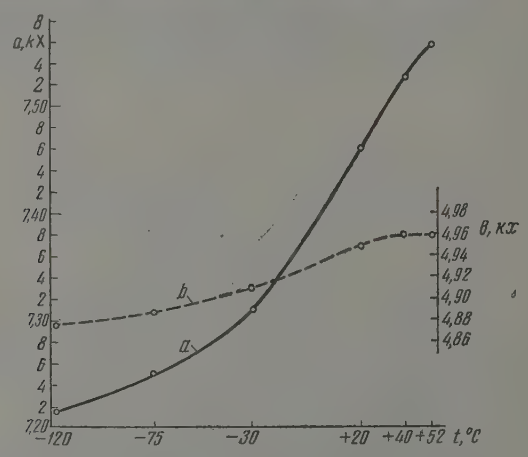



Рис. 1. Температурные изменения параметров подъячейки *н* — $C_{30}$

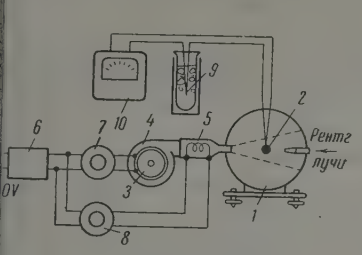
ческой подъячейки парафина $C_{30}$ в плоскости, перпендикулярной цепям в интервале температур от —120° до 52° С. Аналогичные измерения ра нее были проделаны Мюллером [1] для *н*-парафинов $C_{23}$ и $C_{29}$ лишь в ин тервале температур от 20°С до точки плавления.

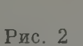
| *t*, °C | Значения параметров, kX | | t, °C | Значение параметров, kX | |
|---|---|---|---|---|---|
| | *a* | *b* | | *a* | *b* |
| +52 | 7,556 | 4,958 | —30 | 7,310 | 4,910 |
| +40 | 7,526 | 4,959 | —75 | 7,250 | 4,888 |
| +20 | 7,460 | 4,949 | —120 | 7,216 | 4,876 |

Примечание. Точность определения параметров ± 0,005 kX.

Результаты измерения, приведенные в таблице и на рис. 1, показываю анизотропию изменения параметров кристаллической подъячейки при тем пературном расширении. Можно видеть, что изменение ячейки происхо

...т, в основном, за счет параметра $a$. В то время как максимальный коэф-...фициент теплового расширения для параметра $b$ равен $\alpha_b^{\text{макс}} = 0{,}00016$ ...ад$^{-1}$, для параметра $a$ имеем $\alpha_a^{\text{макс}} = 0{,}00050$ град$^{-1}$. Оба эти значения ...ответствуют интервалу температур примерно от 0° до +20° С.



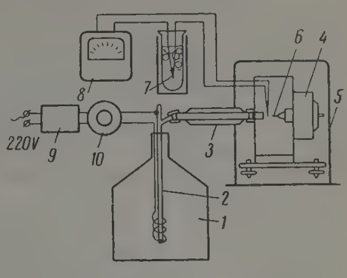



Рис. 2 Рис. 3

...іс. 2. Камера типа ВРС, приспособленная для съемки при повышенной температу-...: *1* — камера ВРС; *2* — держатель с образцом и горячий спай термопары; *3* — элек-...омотор; *4* — турбинка; *5* — электрическая печка; *6* — стабилизатор напряжения; ... *8* — вариаторы; *9* — холодный спай термопары, помещенный в сосуд Дьюара с тающим льдом; *10* — микроамперметр

...ис. 3. Камера типа РКУ-114, приспособленная для съемки при низких температу-...ах: *1* — сосуд Дьюара; *2* — трубка для вывода холодных паров азота с электрона-...ревателем на конце; *3* — дьюаровская трубка; *4* — камера РКУ-114; *5* — ящик из ...рганического стекла; *6* — образец и спай термопары; *7* — спай термопары, поме-...щенный в сосуд Дьюара с тающим льдом; *8* — микроамперметр; *9* — стабилизатор напряжения; *10* — вариатор

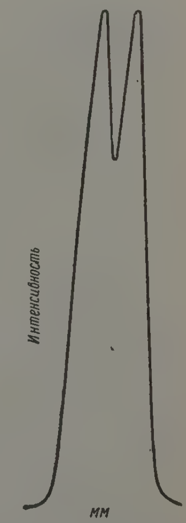
Интересно отметить, что измерения интенсивностей ряда рефлексов на ...ентгенограммах показали независимость положения атома углерода (в ...тносительных координатах $x/a$ и $y/b$) от температурных изменений пара-...метров элементарной ячейки.

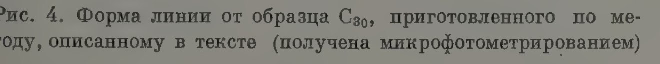
Экстраполяция кривых рис. 1 в сторону низких температур дает сле-...дующие предельные значения параметров:

$$a = 7{,}18 \pm 0{,}02 \text{ kX};$$

$$b = 4{,}86 \pm 0{,}02 \text{ kX}.$$

Измерения производились по порошковым рентгено-...раммам, полученным в стандартных рентгеновских ...камерах, модернизированных для съемки с подогревом ...о +80° С (ВРС) и с охлаждением до —120° С (РКУ-...14). Использовалось $K_\alpha$ излучение Cu, монохромати-...ированное отражением от кристалла пентаэритрита. ...При этом экспозиция занимала 1 час. Расположение ...элементов аппаратуры показано на рис. 2 и 3. Темпе-...ратура измерялась при помощи термопары медь — ...константан и микроамперметра типа М-193. Спай тер-...мопары был расположен на расстоянии, менее 1 *мм* от ...образца.



...Рис. 4. Форма линии от образца $C_{30}$, приготовленного по ме-...тоду, описанному в тексте (получена микрофотометрированием)

Нагреватель для камеры ВРС состоит из электромотора с турбинкой, ...продувающей струю воздуха через электрическую печку, заключенную в ...стеклянную трубку. Сопло направляет расходящуюся струю горячего ...воздуха на держатель с образцом и спай термопары.

Для съемки с охлаждением в камеру РКУ-114 были внесены небольшие изменения. Изготовлена другая крышка, снабженная штуцером для впуска паров жидкого азота и отверстием для их выпуска, а также вводом для термопары. Металлический стержень для крепления головки с образцом заменен на текстолитовый. Камера заключена в ящик из органического стекла, что полностью исключило запотевание камеры, образца и пленки и обеспечило достаточную термоизоляцию.

Для измерения параметров использовались отражения (110) и (200). Образец диаметром 1 *мм* приготовлялся путем нанесения его равномерным слоем на медную проволочку диаметром 0,2 *мм*. Ввиду поглощения медью форма линии имела вид, представленный на рис. 4. Это давало возможность промерять порошковые рентгенограммы с достаточно высокой точностью. Линии Cu были использованы для определения эффективного диаметра пленки, которая закладывалась в камеру по асимметричному методу. Точность измерения параметров $\pm 0{,}005$ kX.

Трактовка полученных результатов, с точки зрения представленной органической кристаллохимии, дана в другой статье [2].

Автор благодарит проф. А. И. Китайгородского за внимание к этой работе.

Академия наук СССР
Институт элементоорганических соединений

Поступило
31.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Müller, Proc. Roy. Soc. A, 138, 514, 1932.
2. А. И. Китайгородский и Ю. В. Мнюх. Докл. АН СССР, 121, 291, 1958.

---

## TEMPERATURE COEFFICIENT OF EXPANSION OF THE *n*-PARAFFIN $C_{30}H_{62}$

*Yu. V. Mnyukh (Moscow)*

Summary

The parameters of the rhombic subcell characteristic of many chain compounds based on the aliphatic zig-zag have been measured over the temperature range —120° to +52° C on *n*-$C_{30}H_{62}$ as example.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIII 1959 № 7

# КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ МЕТАНА С ДВУОКИСЬЮ АЗОТА

*А. Б. Гагарина и Н. М. Эмануэль*

Взаимодействие парафиновых углеводородов с двуокисью азота представляет собой пример сложного химического процесса, в котором реакия нитрования конкурирует с глубоким деструктивным окислением орнической молекулы.

В подавляющем большинстве случаев, исследователей, изучавших этот асс процессов, интересовало получение с наибольшими выходами разичных нитросоединений. Между тем весьма интересны также особенности еакции окисления двуокисью азота, которая относится к классу мало зученных в кинетическом отношении реакций окисления связанным ислородом. Кроме того, изучение химических систем, содержащих окисы азота, имеет большое значение для понимания механизма их гомоенно-каталитического действия в цепных реакциях. Как известно, неольшие добавки $NO_2$ к смеси углеводородных газов с воздухом или кисородом весьма сильно ускоряют процесс газофазного окисления [1]. есьма сильным стимулирующим действием обладают добавки $NO_2$ к возуху, которым производится жидкофазное окисление углеводородов, их месей и сжиженных углеводородных газов (так называемое «газовое иниирование» [2]).

Поскольку в основе наблюдаемых явлений несомненно лежат реакции заимодействия органических молекул с окислами азота, представляет нтерес самостоятельное изучение этих процессов в химико-кинетическом спекте.

Как указывает А. В. Топчиев [3], исследование нитрования жирных глеводородов до настоящего времени развивалось главным образом по инии синтетической, т. е. в направлении изыскания методов получения енных азотсодержащих и других промежуточных и конечных продуктов, озникающих в ходе этой реакции. Поэтому рассмотрение всего многообазия процессов, протекающих при взаимодействии углеводородов с вуокисью азота находится в соответствии с современными требованиями изучению данного класса химических процессов.

После работ М. И. Коновалова, который впервые экспериментально доазал возможность непосредственного введения группы $NO_2$ в парафиноую молекулу, к настоящему времени выполнено большое число работ о поискам новых путей осуществления и интенсификации процессов неосредственного нитрования углеводородов: среди них — метод парофазюго нитрования при помощи $HNO_3$ под атмосферным давлением [4], газофазное нитрование $NO_2$ [5], работы А. В. Топчиева и В. П. Алания, позднее и других авторов по применению галогенов [6], кислорода [7] галоидоводородов для увеличения выходов нитросоединений. Внимание сследователей привлекает не только практический результат, но и механизм реакций $RH$ с $NO_2$, однако, экспериментальный материал содержит мало сведений в подтверждение предлагаемых схем [8].

Из значительного числа работ, посвященных взаимодействию парафиов с $NO_2$ лишь две выполнены в кинетическом плане.

В работе Иоффе [9] указывается, что в зависимости от температуры проведени процесса для реакции взаимодействия пентана с $NO_2$ в статических условиях и пр давлениях ниже атмосферного наблюдаются три характерных области реакции, д 300° С — область медленной реакции, в ходе которой образуются нитросоединени немного нитритов, CO, $CO_2$, NO, выше 300° и некоторого критического давления — вторая область, где наблюдается люминесценция, которую авторы связывают с рас падом нитритов и, наконец, выше 300° и другого критического давления — треть область, где смесь взрывает.

Работа Бромберга и Тейлора [10] посвящена кинетике взаимодействия метан с двуокисью азота в условиях струи при 300—600° С и в статических условиях пр 350—400° С. Приведенные результаты анализа газообразных продуктов CO, $CO_2$, $N_2$ и непрореагировавшего $CH_4$ имеют лишь качественный характер. На основани измерений скоростей роста общего давления, отражающего развитие процесса глубо кого окисления $CH_4$, авторы предлагают кинетическое уравнение процесса: $R = c_1 [CH_4] [NO_2]^{0,8} - c_2 [CH_4]^2 [NO_2]$, где $R$ — начальная скорость реакции, а $c_1$ и $c_2$ — константы. Следует указать, что экспериментальные данные, полученные в это работе, не позволяют сделать столь определенных выводов о порядках реакции и кине тическом уравнении. Дело заключается в том, что в случае изучения кинетически закономерностей взаимодействия углеводородов с $NO_2$ в температурной области, гд $NO_2$ заметно диссоциирует, методика одновременного вброса углеводорода и $NO_2$ в горячий сосуд, которая применялась в этой работе, является неприемлемой. Это вопрос рассматривается нами более подробно при обосновании методики, принято в нашей работе.

## Экспериментальная часть

М е т о д и к а. Реакция взаимодействия $CH_4$ и $NO_2$ изучалась на ста тической вакуумной установке обычного типа. Реакционным сосудом яв лялся цилиндр длиною 15 *см*, объемом 200 *см*$^3$, с окошками из плоскопа раллельных оптических стекол. Для установления кинетических законо мерностей реакции предполагалось использовать кинетические кривые ро ста давления, которыми сопровождается ход процесса и кривые расходо вания $NO_2$.

Давление измерялось мембранным манометром, а расход $NO_2$ измерял ся на фотоколориметрической установке, смонтированной вместе с реак ционным сосудом. При температурах опытов (360—420°) равновесие:

$$2NO_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} 2NO + O_2; \qquad (1$$

сильно сдвинуто в сторону образования NO и $O_2$. Равновесие устанавли вается быстро (1—5 мин.) по сравнению со временем протекания реакци $CH_4$ с $NO_2$ (15—60 мин.). Диссоциация $NO_2$ так же, как и сама реакция сопровождается ростом давления, поэтому мы уделили особое внимани методике заполнения сосуда реагирующими газами.

На рис. 1 показаны типичные кинетические кривые расходовани $NO_2$ и роста давления, полученные при впуске в реакционный сосуд за ранее приготовленной смеси $CH_4$ с $NO_2$. Отчетливо видны различные уча стки на этих кривых. Первый участок *ab* и *a'b'* соответствует меняющим ся скоростям, а затем на большом участке *bc'* и *b'c'* скорость остаетс постоянной.

Небольшие участки кривых *ab* и *a'b'* соответствуют диссоциации $NO_2$ Поэтому начальные скорости, которые мы вычислили бы по наклонам ка сательных к кривым в точках *a* и *a'* нельзя считать начальной скорость процесса взаимодействия $CH_4$ с $NO_2$. В связи с этим мы приняли следую щую методику проведения опытов. Сначала в сосуд впускается двуокис азота, а затем после установления равновесия (1) в сосуд добавляется ме тан. Момент введения $CH_4$ считается началом реакции.

При такой методике проведения опытов мы знаем не только значени начальных давлений $CH_4$ и $NO_2$, но также и NO и $O_2$. Порядки реакци по начальным давлениям $CH_4$ и $NO_2$ найдены из наклона прямых в коор динатах $\lg w_0 - \lg p_0$ и $\lg \varkappa - \lg p_0$, где $\varkappa$ — коэффициент преобразовани

нетических кривых к какой-либо кривой, выбранной за стандартную. ы широко пользовались методом преобразования, так как оказалось, о кинетические кривые роста давления и расходования $NO_2$ в каждой рии опытов подобны друг другу.

Коэффициент преобразования кривой *1* к кривой $S$ представляет бой отношение $\varkappa = \alpha_1/\beta_1$, где $\alpha_1$ находится как отношение абсцисс $x_1/x_S$ еобразуемых кривых, а $\beta_1$ находится как отношение ординат $y_1/y_S$, при-

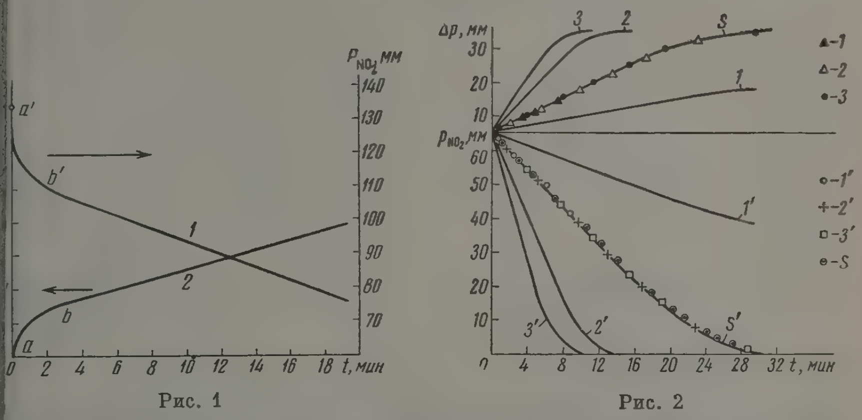



Рис. 1

Рис. 2

с. 1. Кинетические кривые: *1* — расходования $NO_2$ и *2* — роста давления, полу- нные при впуске в реакционный сосуд заранее заготовленной смеси метана (100 *мм*) и $NO_2$ (135 *мм*)

с. 2. Кинетические кривые *1, 2, 3, S* — роста давления и *1', 2', 3', S'* — расходования )₂ при 400° С. Начальные давления: $NO_2 = 65$ *мм* рт. ст. метана: для кривых *1* и — 50 *мм*; *S* и *S'* — 100 *мм*; *2* и *2'* — 200 *мм*; *3* и *3'* — 300 *мм*. Результат преобразо- ния кривых роста давления *1, 2, 3* к кривой *S* показан треугольниками и черной чкой. Результат преобразования кривых расходования $NO_2$ к кривой показан естом, квадратом и белой точкой. Кружок с точкой показывает результат преобразования кривой роста давления *S* к кривой *S'* расходования $NO_2$

м для нахождения $\beta_1$ преобразуемая кривая *1* должна быть построена координатах $(x_1/\alpha_1, y)$. Кривые преобразуются в том случае, если $\alpha_1$ и сохраняют постоянство вдоль кривых. Математическое рассмотрение ерации преобразования подобных кривых приводит к формуле:

$$n = \lg \varkappa_1 - \lg \varkappa_2 / \lg (p_A)_{01} - \lg (p_A)_{02},$$

торая для кинетических кривых имеет следующий смысл: $n$ — порядок акции по начальному давлению компонента $A$, $\varkappa_1$ и $\varkappa_2$ — коэффициенты еобразования кривых *1* и *2* к кривой $S$, $(p_A)_{01}$, $(p_A)_{02}$, $(p_A)_{0S}$ — начальные вления компонента $A$, соответствующие кривым *1, 2, S*. Исходные кон- нтрации всех других компонентов реагирующей смеси должны оста- ться постоянными.

Результаты экспериментов. На рис. 2 приведена рия кинетических кривых роста давления и расходования $NO_2$ при 0° С. Аналогичные кривые изменения давления получены для 380° и 20° С. Во всех подобных сериях опытов начальное давление метана со- авляло 50, 100, 200, 300 *мм* рт. ст. при неизменном давлении $NO_2$, рав- ом 65 *мм*. Обращает на себя внимание то, что характер кинетических ривых изменения давления и расходования $NO_2$ одинаков, а именно: корости роста давления и расходования $NO_2$ остаются постоянными плоть до больших глубин реакции. Кривая роста давления преобразует- к соответственной кривой расхода $NO_2$, что свидетельствует об их про-

порциональности. Кинетические кривые изменения давления, снятые при одной температуре, также преобразуются друг к другу. На рис. 3 представлены зависимости $\lg w_0$ и $\lg \varkappa$ от $\lg(p_{CH_4})_0$. Наклон прямых к оси $\lg(p_{CH_4})_0$ дает порядок реакции по метану. Последний оказался равным единице при всех температурах.

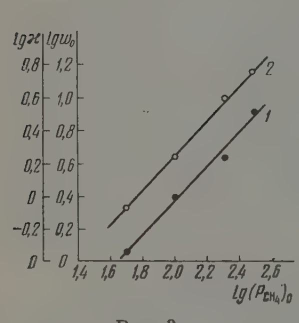



Рис. 3

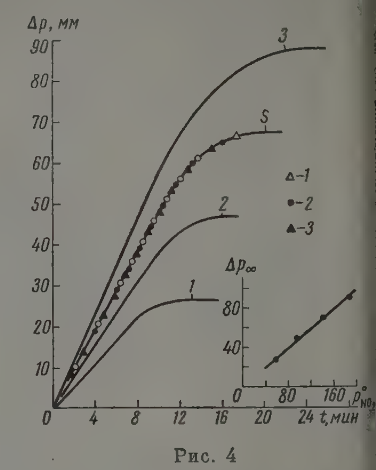



Рис. 4

Рис. 3. Зависимости $\lg \varkappa$ и $\lg w_0$ от $\lg(p_{CH_4})_0$ для определения порядка по метану

Рис. 4. Кинетические кривые роста давления при 400° С. Начальные давления: метана 100 *мм* рт. ст.; равновесной смеси *1* — 50 $(p_{NO_2})_0$, 67,4 $(p_{NO})$, 33,7 $(p_{O_2})$; *2* — 100 $(p_{NO_2})_0$, 107 $(p_{NO})_0$, 53 $(p_{O_2})_0$; *3* — 150 $(p_{NO_2})_0$, 140 $(p_{NO})_0$, 70 $(p_{O_2})_0$; *4* — 200 $(p_{NO_2})_0$, 170 $(p_{NO})_0$, 85 $(p_{O_2})_0$. Различные точки на кривой *S* показывают результат преобразования кривых *1,2,3* к стандартной. На рисунке показана также зависимость между предельным значением роста давления и начальным давлением двуокиси азота, которая является прямолинейной

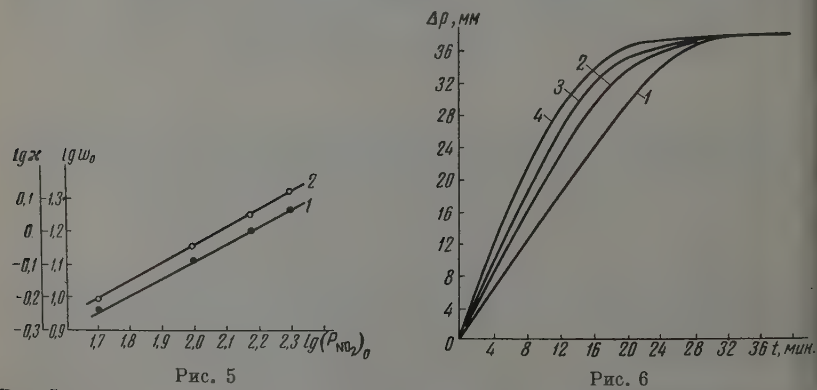



Рис. 5 Рис. 6

Рис. 5. Зависимости *1* — $\lg \varkappa$ и *2* — $\lg w_0$ от $\lg(p_{NO_2})_0$ для определения порядка по NO

Рис. 6. Кинетические кривые роста давления при 400° С $(p_{CH_4})_0$ 150 *мм* рт. ст. при различных добавках NO. Кривые соответствуют следующим начальным давлениям равновесной смеси ($NO_2$, NO, $O_2$): *1* — 100 $(p_{NO_2})_0$, 78,6 $(p_{NO})_0$, 39,3 $(p_{O_2})_0$; *2* — 100 $(p_{NO_2})_0$, 112,0 $(p_{NO})_0$, 19 $(p_{O_2})_0$; *3* — 100 $(p_{NO_2})_0$, 145 $(p_{NO})_0$, 11,5 $(p_{O_2})_0$; *4* — 100 $(p_{NO_2})_0$, 343 $(p_{NO})_0$, 2,0 $(p_{O_2})_0$.

Определение порядка по двуокиси азота осложняется тем, что вместе с изменением начального давления $NO_2$ изменяется также и начальное давление окиси азота и кислорода в соответствии с величиной константы равновесия.

На рис. 4 различными значками обозначен результат преобразования ривых *1*, *2* и *3* к кривой *S*. По зависимостям $\lg w_0$ и $\lg \varkappa$ от $\lg(p_{NO_2})_0$ (рис. 5) пределен «порядок» реакции по $NO_2$, равный 0,5. Следует обратить внимание на тот факт, что «порядок» реакции по $NO_2$ меняется с температурой. н оказывается равным единице при 360 и 380° С, равным 0,5 при 400° 0,3 при 420° С.

Как видно из рис. 4, предельные значения величин роста давления $\Delta p_\infty$ пропорциональны начальным давлениям двуокиси азота. Тот факт,

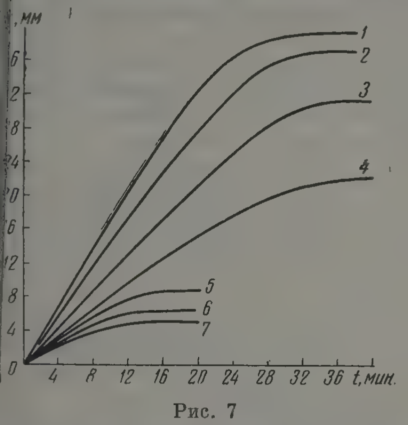



Рис. 7

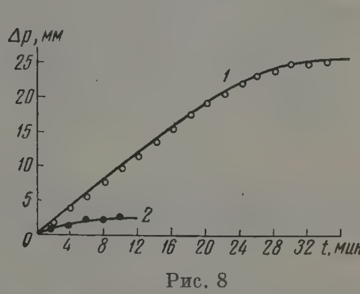



Рис. 8

Рис. 7. Кинетические кривые роста давления при 400° С $(p_{CH_4})_0$ *мм* рт. ст. и различных добавках кислорода. Кривые соответствуют следующим давлениям равновесной смеси: *1* — 100 $(p_{NO_2})_0$, 78,6 $(p_{NO})_0$, 39,3 $(p_{O_2})_0$; *2* — 100 $(p_{NO_2})_0$, 66,6 $(p_{NO})_0$; 5,5 $(p_{O_2})_0$; *3* — 100 $(p_{NO_2})_0$, 44,0 $(p_{NO})_0$, 123,0 $(p_{O_2})_0$; *4* — 100 $(p_{NO_2})$, 38,0 $(p_{NO})_0$, 64,5 $(p_{O_2})_0$; *5* — 100 $(p_{NO_2})_0$, 33,6 $(p_{NO})_0$, 211,0 $(p_{O_2})_0$; *6* — 100 $(p_{NO_2})_0$, 25,0 $(p_{NO})_0$, 376,0 $(p_{O_2})_0$

Рис. 8. Опыт для доказательства отсутствия влияния общего давления на скорость реакции. Кинетические кривые роста давления при 380° С: *1* — взаимодействие 85 *мм* $NO_2$ и 117 *мм* $CH_4$ без добавок; *2* — то же с добавкой 162 *мм* кислорода. Точки на кривой *1* соответствуют опыту, в котором к исходной смеси было добавлено 162 *мм* азота вместо кислорода.

что в сериях опытов с постоянным начальным давлением $NO_2$ и различными давлениями $CH_4$ (рис. 2) все кривые имеют одно предельное значение $\Delta p_\infty$, а в сериях опытов с постоянным начальным давлением $CH_4$ и различными давлениями $NO_2$ (рис. 4) в каждом случае предел по давлению оказывается пропорциональным исходному давлению $NO_2$, очевидно, обязан тому, что остановка реакции наступает из-за израсходования $NO_2$, иными словами, все наши опыты проводятся в условиях избытка метана. Из анализа соотношения начальных давлений $CH_4$ и $NO_2$ в наших опытах видно, что стехиометрический коэффициент $NO_2$ больше двух.

Для выяснения вопроса об участии NO и $O_2$ в реакции были поставлены опыты, в которых начальные давления $CH_4$ и $NO_2$, оставались постоянными, и менялись только давлениям NO и $O_2$. Это достигалось следующим образом. Сосуд заполняется $NO_2$ в таком количестве, чтобы после диссоциации равновесное давление $NO_2$ было меньше 100 *мм*, затем в сосуд впускается NO или $O_2$. Это вызывает смещение равновесия (1) в сторону образования $NO_2$ (по пути $k_2$). Величина добавки NO или $O_2$ рассчитывается таким образом, чтобы после установления нового равновесия, давление $NO_2$ стало равным 100 *мм* рт. ст.

На рис. 6 приведена серия кривых, полученная при различных добавках NO (температура 400° С). Начальные условия для каждой кривой приведены в подписи к рисунку. Из рис. 6 видно, что при различных добавках NO характер кинетических кривых не изменяется; вплоть до боль-

ших глубин реакции скорость изменения давления остается постоянной. Однако скорость процесса с увеличением добавки NO несколько растет.

На рис. 7 приведена серия кривых с добавками $O_2$. Начальные условия даны в подписи к рисунку. В случае добавки $O_2$ мы имеем дело с сильным подавлением роста давления в системе. Увеличение скорости реакции при добавках NO и резкое подавление роста давления при добавках кислорода нельзя отнести за счет увеличения общего давления в системе. Об этом говорят, во-первых, различие эффектов по их характеру (хотя в обоих случаях давление в системе увеличивается) и, во-вторых, прямые опыты с добавками азота вместо кислорода.

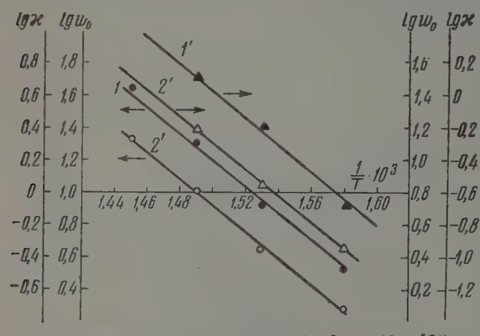



Рис. 9. Зависимости $\lg \varkappa$ (*1* и *1'*) и $\lg w_0$ (*2* и *2'*) от $^1/T$ определения температурной зависимости реакции, $E = 42$ *ккал/моль*

На рис. 8 кривая *1* соответствует опыту без каких-либо добавок, кривая *2* — опыту с добавкой кислорода, а точки около кривой *1* соответствуют опыту с добавкой азота в количестве, равном добавке кислорода. Кривая *2* и точки на кривой *1* отвечают одинаковому общему давлению.

Для определения температурной зависимости скорости роста давления были выбраны кривые с одинаковыми начальными давлениями $CH_4$ и $NO_2$ при 360, 380, 400 и 420° С. Эти кривые преобразуются друг к другу путем изменения масштаба по двум осям. Зависимость $\lg \varkappa$ ($\varkappa$—коэффициент преобразования) и $\lg w_0$ от $1/T$ дает хорошие прямые линии. Из наклона этих прямых определяется температурная зависимость реакции, равная 42 *ккал/моль* (рис. 9). Отчетливо выраженный рост давления при взаимодействии метана с $NO_2$ указывает на сильное развитие окислительного направления процесса. Образование нитросоединений должно приводить к уменьшению давления, как это следует из стехиометрического уравнения:

$$2CH_4 + 3NO_2 = 2CH_3NO_2 + NO + H_2O.$$

Данные по изменению давления и уменьшению концентрации $NO_2$ в наших опытах пока не позволяют судить о количественном соотношении этих направлений, а также о том, являются ли они параллельными или последовательными реакциями. С кинетической стороны процесс является сложным. Мы нашли, что скорость реакции пропорциональна давлению метана в первой степени, и имеется степенная зависимость от давления двуокиси азота. Однако реакция имеет нулевой порядок. До большой глубины скорость роста давления остается постоянной, не зависящей от значения давления исходных веществ в каждый момент времени.

Несомненно, что в кинетике процесса определенную роль играет равновесие (1). По ходу реакции, по мере исчезновения $NO_2$, окись азота и кислород реагируют, восстанавливая $NO_2$ и, таким образом, увеличивая ее действующую концентрацию. Однако простые качественные рассуждения показывают, что этот процесс не может обеспечить нулевой порядок. Прирост давления $NO_2$ может быть только меньше исчезнувшего количества молекул $NO_2$. В то же время для сохранения постоянного значения скорости нужно, чтобы прирост $NO_2$ превышал не только израсходованное $NO_2$, но и мог компенсировать убыль метана. Несомненно, что в реакции $CH_4$ с $NO_2$ нулевой порядок по росту давления является результатом со-

…ания большого числа элементарных стадий, в которых принимают уча…е помимо промежуточных веществ также и окись азота, и кислород, …исутствующие в зоне реакции.

## Выводы

1. Изучена кинетика взаимодействия метана с двуокисью азота по …сту давления, отражающему развитие глубокого окислительного про…сса, и по уменьшению концентрации двуокиси азота.
2. Установлен нулевой порядок скорости суммарного роста давления …ервый порядок по начальному давлению метана.
3. Обнаружено ускоряющее действие добавок NO на процесс роста …вления и сильное подавление реакции добавками кислорода.
4. Вычислена эффективная энергия активации процесса, равная … *ккал/мол.*

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
21.II.1958

## ЛИТЕРАТУРА

…. Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян и А. Б. Налбандян, Ж. физ. химии, 30, 799, 1956.
…. Н. М. Эмануэль, Ж. физ. химии, 30, 347, 1956.
…. А. В. Топчиев, Нитрование углеводородов и других органических соединений, Изд-во АН СССР, М., 1956, стр. 303.
…. H. B. Hass, E. B. Hodge, B. Vanderbilt, Industr. and Engng Chem., 28, 341, 1936.
…. T. Urbanski, N. Slon, C. R., 204, 870, 1937.
…. А. В. Топчиев и В. П. Алания, Докл. АН СССР, 67, 297, 1949.
…. J. Bachman, J. Organ. Chem., 17, 906, 1952.
…. А. И. Титов, Успехи химии, 21, 881, 1953.
…. A. O. Yoffe, Research, 6, 113, 1956.
…. M. L. Bromberg, A. Taylor, J. Chem. Phys., 23, 2399, 1955.

---

## KINETIC RELATIONS IN THE REACTION OF METHANE AND NITROGEN DIOXIDE

*A. B. Gagarina* and *N. M. Emanuel' (Moscow)*

Summary

A study has been made of the kinetics of the interaction of methane with nitrogen …ioxide from the rise in pressure, mirroring the development of a far-going oxidizing …rocess, and from the decrease in concentration of the dioxide.

Zero order has been found for the rate of the over-all rise in pressure and first order …ith respect to the initial methane pressure.

An accelerating effect on the pressure rise from additions of NO, and a strong depres…ion of the reaction from additions of oxygen have been disclosed. The effective energy …f activation of the process has been calculated and found equal to 42 kcal/mole.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 7

# ВЛИЯНИЕ γ-ИЗЛУЧЕНИЯ $Co^{60}$ НА ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНА ДЛЯ ВОДЯНОГО ПАРА

*К. В. Чмутов и Э. Э. Финкель*

При действии излучений высокой энергии на полимеры в последних, как известно, происходят заметные изменения молекулярной структуры (переход от кристаллического состояния к аморфному, появление ненасыщенности, образование поперечных связей — сшивание, приводящее к возникновению пространственной структуры и т. д.), сказывающиеся непосредственно на их физико-механических свойствах.

Очевидно, что перестройка молекулярной структуры полимеров в большей или меньшей степени должна сказаться на проницаемости их для газов и паров.

Особый интерес представляет изучение изменения проницаемости синтетических материалов для водяного пара в результате воздействия на них излучения высокой энергии. Связано это со следующими двумя обстоятельствами.

Во-первых, поскольку синтетические материалы широко применяются в качестве изоляционных и шланговых покрытий проводов и кабелей, весьма важно знать специфику их поведения в условиях действия полей излучений высокой энергии (например, провода и кабели, используемые в реакторостроении), ибо проникновение влаги сквозь защитные оболочки снижает как эксплуатационные качества, так и срок службы кабельных изделий.

Во-вторых, в последние годы наметилась тенденция к повышению теплостойкости полиэтиленовой изоляции проводов и кабелей путем радиационно-химической обработки [1]. Поэтому необходимо выяснить, как наряду с улучшением механических свойств изменяется влагопроницаемость оболочки, ибо улучшение одних качеств может повлечь за собой ухудшение других.

## Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был выбран чистый полиэтилен. Выбор этот диктовался следующими соображениями: с одной стороны, полиэтилен представляет наибольший интерес для электрокабельной промышленности в силу присущих ему наиболее благоприятных как диэлектрических, так и технологических свойств; с другой стороны, влияние излучений высокой энергии на полиэтилен наиболее детально изучено, а это должно значительно облегчить объяснение получающихся результатов.

Образцы из чистого полиэтилена с молекулярным весом 20000—25000 (марка ОХК-501, ВТУ МХП 4138-55) в виде пленок толщиной 0,030—0,035 *см* изготовлялись методом горячего прессования.

Пленки облучались на воздухе на установке физико-химического института им. Л. Я. Карпова «К-20000», имеющей γ-источник $Co^{60}$ с активностью $\sim 20000$ *г-экв* Ra [2] в интервале доз от 46 до 299 млн. рентген.

Измерение коэффициента влагопроницаемости пленок производилось при помощи воды, меченной тритием, по методу, разработанному авторами [3—5]. На основании данных для стационарного потока диффузии рассчитывались коэффициенты диффузии и растворимости водяных паров в полиэтилене.

Полученные результаты представлены в табл. 1 и на рисунке.

Анализ полученных данных обнаруживает значительное и монотонное изменение всех трех параметров ($P$, $D$ и $h$), характеризующих состояние

азца при нахождении во влажной среде, с увеличением дозы облуния.

Коэффициент диффузии при этом убывает, в то время как коэффициен проницаемости и растворимости растут.

Если при изменении дозы облучения в 6 раз коэффициент диффузии ньшается втрое, то проницаемость возрастает почти в 10 раз, а растимость — в 25 раз.

Очевидно, что такое резкое изменение коэффициентов подтверждает личие значительных структурных изменений, происходящих в полиэтиле в процессе облучения.

Для того чтобы подойти к объяснению полученной закономерности, смотрим коротко основные эффекты, являющиеся результатом воздейия излучения высокой энергии полимеры и, в частности, на лиэтилен.

Систематические исследования к зарубежных, так и советских еных [6—9] позволяют составть довольно полное представле о радиационно-химических реакциях, протекающих в полимерах ри облучении. Реакции эти весьа разнообразны и сильно зависят объекта исследования.

Первичными актами радиацинно-химического процесса являтся ионизация и возбуждение моекул, которые приводят к диссоиации и разрыву химических связей с образованием свободных адикалов. Вторичными процессаи являются результаты взаимоействия активированных фрагентов молекул как друг с другом, ак и с другими молекулами.

Ограничивая рассмотрение поиэтиленом, проследим за результатами вторичных процессов, проекающих при облучении.

Разрыв углерод-углеродных связей приводит к образованию ак полимерных, так и мономерых радикалов. Первые, ввиду алой подвижности, рекомбинирут прежде, чем смогут уйти из сфеы реакции. Наоборот, H, $CH_3$, $C_2H_5$ и другие отнимают атом воворода от полимерных молекул и дают летучие продукты, обнаруживамые масс-спектрометрическим анализом.

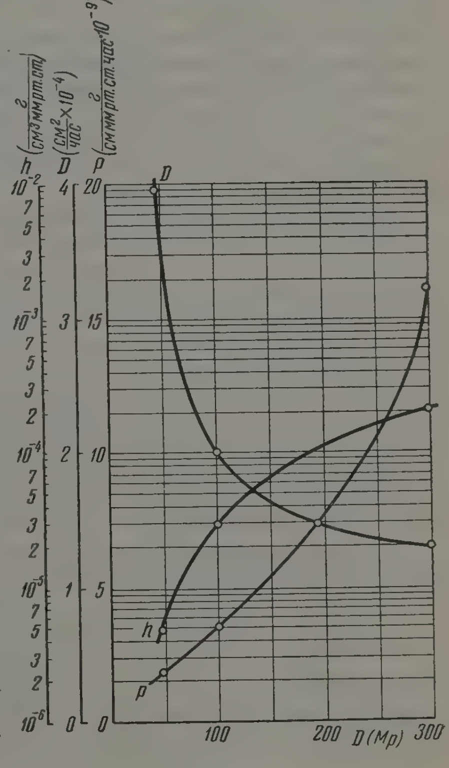



Рис. 1

Образование свободных радикалов в результате разрыва углерод-воородных связей порождает новые радикалы путем отнятия водорода от кружающих молекул или путем изомеризации. Рекомбинация радикаов приводит к образованию разветвленных и сшитых молекул полиэтиена.

Наряду с процессами образования поперечных связей происходит и астичная деструкция молекул. Деполимеризация образовавшихся свободных радикалов, обладающих избытком энергии, приводит к образоанию различного типа молекул с двойными связями, обнаруживаемыми ри изучении инфракрасных спектров облученного полиэтилена.

Таблица 1

| Доза, $10^6$ рентген | Толщина образца, *см* | Т-ра опыта, °C | Время отсечки, часы | Коэфф. проницаемости, $P \cdot 10^9$ | Коэфф. дифф. $D \cdot 10^4$ | Коэфф. раствор. $h \cdot 10^6$ | Натекание, *мг/см² сутки* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 46 | 0,030 | 25,0 | 0,40 | 1,8 | 3,8 | 4,7 | 0,040 |
| 99 | 0,030 | 25,0 | 0,75 | 3,5 | 2,0 | 18,0 | 0,070 |
| 194 | 0,030 | 25,5 | — | 7,3 | — | — | 0,120 |
| 299 | 0,031 | 24,6 | 1,20 | 16,0 | 1,3 | 120,0 | 0,300 |

Примечание: Размерность коэффициента проницаемости *г/см мм* рт. ст. час, размерность коэффициента диффузии *см²/час*; размерность коэффициента растворимости *г/см³ мм* рт. ст.

Облучение полиэтилена на воздухе, т. е. в присутствии кислорода и паров воды, ведет к окислению и возникновению карбонильных и гидроксильных групп. Молекулы с гидроксильными группами могут снова реагировать, образуя эфирные связи. В этом случае сшивание молекул полиэтилена происходит за счет образования кислородных мостиков между молекулами. Наряду с этим кислород может присоединяться и к имеющимся уже двойным связям.

Естественно, что процессы окисления будут сильнее происходить на поверхности образца, ибо поступление кислорода в толщу полиэтилена ограничивается не очень большой скоростью диффузии его из воздуха.

Наконец, кислород, отрывая от молекул полимера атом водорода, является источником свободных радикалов, которые, вступая в реакцию, будут увеличивать разветвленность и, в конечном счете, способствовать возникновению полярности.

Электронографическое и рентгенографическое исследование облученного и необлученного полиэтилена показывает, что наряду с образованием поперечных связей происходит необратимый процесс перехода кристаллического полимера в аморфное состояние.

В свете рассмотренных выше представлений полученные результаты могут быть интерпретированы следующим образом.

Убывание коэффициента диффузии связано, с одной стороны, с переходом полиэтилена из кристаллического в аморфное состояние *, и тем в большей степени, чем выше доза облучения, а, с другой стороны,— с увеличением плотности полиэтилена за счет сшивания при образовании поперечных связей.

Таблица 2

| Доза ($10^6$ рентген) | $\operatorname{tg}\delta \cdot 10^4$ |
|---|---|
| 0 | 18 |
| 46 | 28 |
| 99 | 41 |
| 194 | 72 |
| 299 | 99 |

Рост растворимости воды в полиэтилене по мере увеличения дозы облучения обусловлен, по-видимому, появлением полярности, сопровождающей, как уже отмечалось, процесс облучения полиэтилена в присутствии кислорода и воды воздуха за счет образования карбонильных, карбоксильных и гидроксильных групп, а также кислородных мостиков.

Увеличение же коэффициента влагопроницаемости связано с ростом растворимости, ибо равновесное количество влаги в образце сильно возрастает; при этом в условиях стационарного процесса диффузии образец значительно больше как сорбирует, так и десорбирует водяных паров.

* Как показали исследования, скорость поперечной диффузии четыреххлористого углерода и бензола, меченных $Cl^{36}$, в аморфном полиэтилене в три раза меньше, чем в полиэтилене со сферолитическими кристаллами, в которых естественные цепи расположены радиально [10].

[Та]ким образом, значительное возрастание проницаемости полиэтилена [для] водяных паров при облучении γ-излучением $Co^{60}$ связано с увеличе[нае]м его гидрофильности вследствие появления полярных групп.

Это объяснение наблюдаемого эффекта основано на соображениях, вы[тек]ающих из анализа радиационно-химических реакций, сопровождаю[щи]х радиолиз полиэтилена.

Однако оно непосредственно подтверждается измерением зависимости [вел]ичины tg δ (которая, как известно, является параметром, чрезвычай[но] чувствительным к степени полярности материала) от дозы облучения. [Да]нные измерений приведены в табл. 2.

Значительный рост величины tg δ с увеличением дозы облучения одно[зна]чно указывает на рост полярности материала и подтверждает выска[зан]ные соображения вполне независимым путем.

Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить В. Л. Карпо[ва] и Ю. М. Малинского за любезно предоставленную возможность облу[че]ния образцов полиэтилена, а также весьма полезное обсуждение полу[че]нных результатов, и А. С. Фридмана за обсуждение результатов и из[мер]ение диэлектрических потерь.

## Выводы

1. Исследовалась зависимость влагопроницаемости полиэтиленовых [пл]енок от дозы облучения γ-лучами $Co^{60}$ в интервале от 46 до 299 млн. [рен]тген.

2. Установлено, что коэффициент диффузии с увеличением дозы об[лу]чения несколько падает, в то время как коэффициенты проницаемости [и р]астворимости сильно возрастают.

3. Убывание коэффициента диффузии водяного пара через полиэти[лен] с увеличением дозы облучения объясняется, во-первых, переходом [по]лиэтилена из частично кристаллического в аморфное состояние, и, во-[вто]рых, увеличением плотности полиэтилена за счет сшивания при обра[зо]вании поперечных связей.

4. Значительное возрастание растворимости водяного пара в полиэти[ле]не обусловлено возникновением в нем полярных групп при радиолизе [по]д влиянием γ-излучения.

5. Возрастание проницаемости полиэтилена для водяных паров после [во]здействия γ-излучения связано с ростом растворимости, обусловлен[но]й появлением гидрофильности.

6. Значительное увеличение полярности полиэтилена после облуче[ни]я γ-излучением $Co^{60}$ подтверждается ростом величины tg δ.

7. Полученные результаты указывают, что облучение полиэтилено[во]й изоляции проводов и кабелей в целях придания ей большей тепло[сто]йкости должно производиться либо в вакууме, либо в инертной атмосфе[ре]; облучение на воздухе ухудшает как диэлектрические, так и влагоизо[ли]рующие свойства полиэтилена.

8. Разработанный ранее метод исследования влагопроницаемости по[ли]мерных пленок при помощи воды, меченной тритием, является весьма [чу]вствительным к структурным изменениям, происходящим в них при [ра]диолизе, и может быть использован для изучения характера этих изме[не]ний.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Научно-исследовательский институт
кабельной промышленности

Поступила
6.VIII.1958

## ЛИТЕРАТУРА

[1]. R. M. Black, V. H. Wentworth, Патент № 766. 802, Лондон.
[2]. А. Х. Брегер, В. А. Белынский, В. Л. Карпов, С. Д. Прокудин, В. Б. Осипов. Тезисы докладов на Всесоюзной научно-технической

конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов. Изд-во АН СССР, Москва, 1957.
3. Э. Э. Финкель, Ж. физ. химии, 31, 1650, 1957.
4. Э. Э. Финкель. Сборник «Труды Всесоюзной научно-технической конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов. Москва, т. 1. Изотопы и излучение в химии, Изд-во АН СССР, 1958.
5. E. E. Finkel, UNESCO, International conference on radioisotopes in scientific research, Paris, 9—20, Sept. 1957, Printed by Pergamon Press, London.
6. В. Л. Карпов. Действие ядерных излучений на высокополимерные вещества. Заседания Отделения химических наук, Изд-во АН СССР, Москва, 1955.
7. Н. А. Словохотова, В. Л. Карпов. Сборник работ по радиационной химии, Изд-во АН СССР, Москва, 1955.
8. В. Л. Карпов, Б. И. Зверев, Сборник работ по радиационной химии, Изд-во АН СССР, Москва, 1955.
9. С. С. Медведев, А. И. Праведников, Тезисы докладов 1-го Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд-во АН СССР, Москва, 1957.
10. J. J. Point. The international journal of application radiation and isotopes, 2, 196, 1957.

---

## THE EFFECT OF γ-RADIATION OF $Co^{60}$ ON THE WATER VAPOR PERMEABILITY OF POLYETHYLENE

***K. V. Chmutov* and *E. E. Finkel'* (*Moscow*)**

Summary

The dependence of the vapor permeability of polyethylene films on the γ-radiation dosage from $Co^{60}$ has been studied over the dosage range 46 to 299 mil. roentgens. Determination of the vapor permeability was made with the aid of tritium-labeled water.

The coefficient of diffusion of water vapors in polyethylene has been found to fall somewhat with increase in the dosage on irradiation in air, whereas the solubility and permeability coefficients greatly increase.

The fall in the diffusion coefficient with increase in the radiation dosage is explained, in the first place, by the transition of the polyethylene from partially crystalline to an amorphous state and, in the second place, by the increase in density of the polyethylene owing to formation of cross linkages.

The considerable increase in solubility of the water vapor in polyethylene results from the formation of polar groups within it from radiolysis due to the γ-radiation.

The increase in permeability of the polyethylene for water vapor after the action of the γ-radiation is associated with growth in solubility.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIII 1959 № 7

# МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

## МАНОМЕТР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ АГРЕССИВНЫХ ГАЗОВ

*Р. Х. Бурштейн и Д. Л. Кондрашов*

Известно, что измерение давления агрессивных газов, например, галоидов представляет значительные трудности. Этим обстоятельством можно объяснить, например, наличие в литературе весьма скудных данных по хемосорбции хлора, брома, йода, серы и других газов на поверхности металла. Для измерения давления галоидов нами был сконструирован манометр Пирани, в котором натягивается проволока, покрытая тонким слоем стекла [1]. Для наших опытов была использована медная проволока диаметром ~ 10 $\mu$, покрытая слоем стекла в 2 $\mu$. Манометр изображен на рис. 1.

В сосуд *1* впаивается ножка *2*, снабженная крючками *3*, которые служат для натягивания проволоки. Общая длина проволоки была равна 40 *см*. Проволока натягивается через перетяжки *4* и *5*. После натягивания проволоки дно сосуда запаивается, затем отверстия трубок *6* и *7* заклеиваются пицеином, через отросток *8* производится откачка воздуха из манометра. После откачки медная проволока, покрытая стеклом, впаивается в перетяжках *4* и *5*.

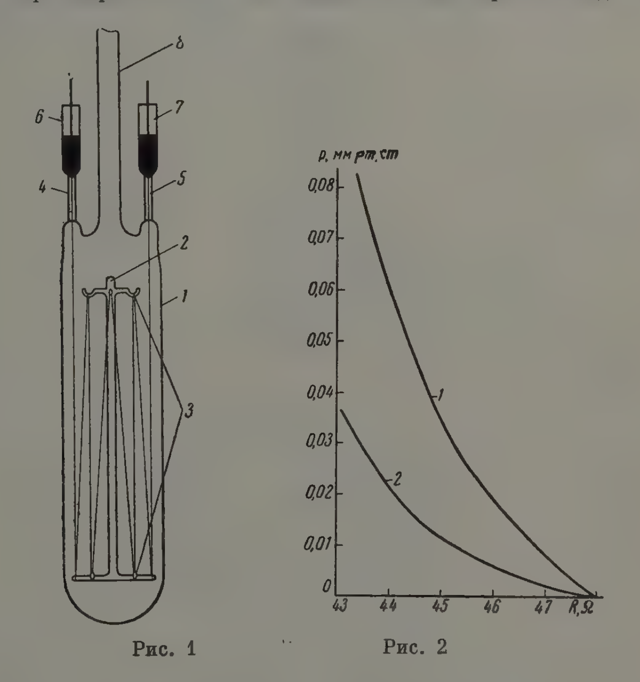



Рис. 1 Рис. 2

Для осуществления контакта с измерительной схемой, после растворения в HF слоя стекла, покрывающего медную проволоку выше впая, трубки *6* и *7* наполняются сплавом Вуда. При помощи отростка *8* прибор припаивается к установке, и производится обезгаживание при 100° С.

При изменении давления стенки сосуда *1* поддерживаются при 20° С, а нить нагревается до 120° С.

Сопротивление проволоки в описываемом манометре в течение 2—3 сек. принимает постоянное значение. Это указывает, что наличие стекла на поверхности проволоки не оказывает заметного влияния на его инерционность. Сопротивление манометра в вакууме было равно 51 Ω. Калибровочная кривая манометра по воздуху (кривая *1*) приведена на рис. 2. Из табличных данных следует, что упругость паров хлора при —140° равна $5 \cdot 10$ *мм* рт. ст.,а при—156°С — $1 \cdot 10^{-3}$ *мм* рт. ст. В этих условиях сопротивление проволоки, как видно и рис. 2, меньше сопротивления проволоки при аналогичных условиях в воздухе (кривая *2*). Описанный прибор был применен для измерения давления хлора в адсорбционном исследовании. В течение месяца калибровочная кривая практически не изменялась.

Академия наук СССР
Институт электрохимии
Москва

Поступила
7.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Улитовский, Приборы и техника эксперимента, № 3, 115, 1957.

---

## MANOMETER FOR MEASURING THE PRESSURES OF AGGRESSIVE GASES

***R. Kh. Burshtein* and *D. L. Kondrashov* (*Moscow*)**

Summary

For measuring the pressures of aggressive gases use has been made of a Pirani type of manometer in which a copper wire has been hung, coated with a glass layer 2 μ thick. The manometer was used to measure the pressure of chlorine in adsorption studies. The calibration curve of the manometer maintained its values in the course of several months.

---

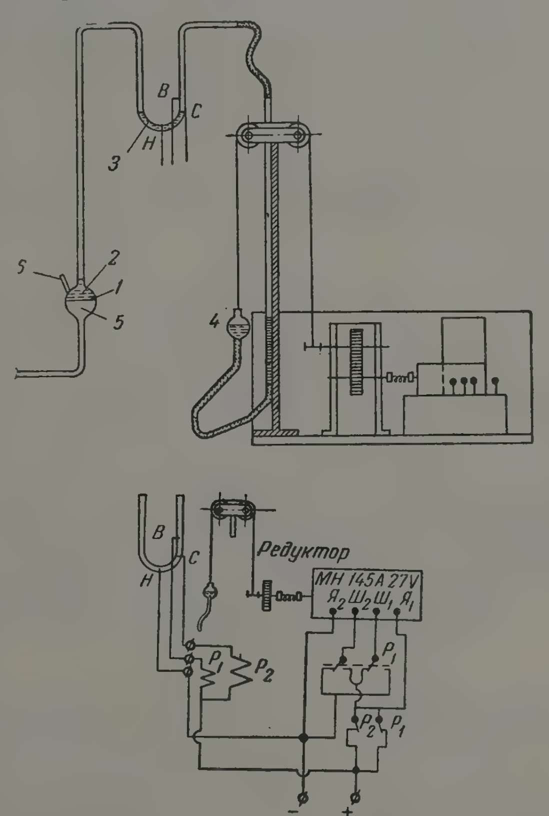
ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 7

# САМОКОМПЕНСИРУЮЩИЙСЯ МЕМБРАННЫЙ МАНОМЕТР

*К. В. Чмутов, В. С. Лапик, П. М. Калачев и Ю. А. Силкин*

При работе с агрессивными газами и парами обычно применяются манометры, ос ванные на упругих свойствах тел. Одним из таких приборов является манометр лоской стеклянной мембраной. Из-за сравнительно узкого диапазона измеряемых лений такие манометры чаще всего используются как дифференциальные или как ль-инструменты. В последнем случае они снабжаются специальным компенсацион м устройством. Однако ручная компенсация требует внимания экспериментатора протяжении всей работы, что неудобно при длительных опытах.




Нижеописанный мембранный манометр с автоматической ко пенсацией позво ет работать в широком диапазоне давлений и не требует постоя ного наблюдения. Чувствительным элементом манометра является тонкая мемб ана *1* (рисунок). и повышении давления мембрана прогибается, причем повышает я давление в объ е *2*. Повышение давления меняет уровень ртути в жидкостном манометре *3*, в ре льтате чего ртуть замыкает контакты *Н — В*. Это вызывает срабатывание реле $P_1$,

которое включает реверсивный мотор МН-145А. Мотор поднимает сосуд *4* с ртутью (или другой жидкостью) для компенсации давления в объеме *5*. При достижении компенсации контакты *Н — В* размыкаются, реле $P_1$ отпускает, и мотор останавливается. При понижении давления в объеме *5* ртуть в манометре *3* размыкает контакты *Н — С*, что вызывает отпускание реле $P_2$ и пуск мотора в обратную сторону. Сосуд *4* опускается, и компенсирующее давление уменьшается до достижения равновесия с давлением в объеме *5*.

При этом вновь замыкаются контакты *Н — С*, срабатывает реле $P_2$, и мотор останавливается. Для повышения чувствительности объем *2* через отросток *6* заполняется какой-либо жидкостью, например, дистиллированной водой. Диапазон изменения величины компенсирующего давления, а следовательно, и диапазон измеряемых давлений определяется высотой подъема сосуда *4* и удельным весом заполняющей его жидкости.

Релейная схема, показанная на рисунке, предназначена для работы с мотором постоянного тока типа МН-145А. Она применима также для конденсаторных моторов переменного тока (например, типа РД-07). Для работы с мотором типа СРД-2 схема должна быть видоизменена, чтобы обеспечивать замыкание первой или второй обмоток.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
16.III.1959

---

## SELF-COMPENSATING MEMBRANE MANOMETER

***K. V. Chmutov, V. S. Lapik, P. M. Kalachov* and *Yu. A. Silkin* (*Moscow*)**

S u m m a r y

A simple construction has been described of a manometer with a plane glass membrane provided with an automatic device for compensating the pressure being measured.

The design permits measurement of the pressure of aggressive gases over a wide range of values.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 7

## ДИСКУССИЯ

# О ВЫЧИСЛЕНИИ ИОНИЗАЦИОННЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ АТОМОВ

*А. Я. Лисютин*

В работах [1, 2] было установлено, что экспериментально наблюденные иониза-нные потенциалы атомов подчиняются нескольким, не зависимым друг от друга, ирическим формулам.

Вводя символы ионизационных потенциалов в виде $E_{z,\,n}$, где первый индекс соот-твует порядковому номеру элемента $z$, а второй — порядковому номеру ионизи-анного электрона $n$ (причем отсчет этих электронов ведется, начиная с ближайшего дру электрона), мы можем написать эти эмпирические формулы в виде:

$$E_{z,\,n} = E_{n,\,n} + (E_{n+1,\,n} - E_{n,\,n})(z-n) + k_n(z-n-1)(z-n); \qquad (1)$$

$$E_{z+1,\,n+1} = E_{z,\,n} + E_{n+1,\,n+1} - E_{n,\,n} + [k_n + \delta'_n(z-n-1)](z-n); \qquad (2)$$

$$E_{z-1,\,n+1} = E_{z,\,n} + E_{n+1,\,n+1} - E_{n+2,\,n} - [k''_n - \delta''_n(z-n-3)](z-n-2); \qquad (3)$$

$$E_{z,\,n+1} = E_{z,\,n} + E_{n+1,\,n+1} - E_{n+1,\,n} - [k'''_n - \delta'''_n(z-n-2)](z-n-1). \qquad (4)$$

сь $k_n$, $k'_n$, $k''_n$, $k'''_n$, $\delta'_n$, $\delta''_n$, $\delta'''_n$ — параметры, не зависимые друг от друга и не зави-ые от порядкового номера элемента. Они зависят только от номера ионизиро-ного электрона, на что указывает индекс.

Все эти параметры установлены эмпирически, в соответствии с эксперименталь-ми наблюдениями ионизационных потенциалов. Для каждого параметра в указанных не работах приведены таблицы.

Количество ионизационных потенциалов, экспериментально наблюденных, не ико, а потому формулы (1) — (4) преследуют цель обеспечения возможности пред-исления ионизационных потенциалов, которые экспериментально еще не опреде-ись.

Если расположить все ионизационные потенциалы в виде полуквадратной таблицы к как всегда $z \geqslant n$), где определенным $z$ соответствуют строки, а определенным $n$ — бцы, то формула (1) указывает на связь ионизационных потенциалов по вертикали, мулы (2) и (3) по диагоналям и (4) по горизонтали. Следует отметить, что формулы (3) и (4) по существу являются рекурентными формулами, связывающими между ою только близко стоящие ионизационные потенциалы.

Прежде всего не трудно подметить, что формула (1) является следствием диффе-циального уравнения второго порядка в конечных разностях:

$$\Delta^2 E_{z,\,n} = 2k_n, \qquad (5)$$

вытекает непосредственно из (1), которое можно записать в виде

$$E_{z,\,n} = a_n + b_n z + c_n z^2.$$

ажем, что уравнения (2) — (4) являются следствием уравнения (1), что приво-к установлению определенной зависимости $k'_n$, $k''_n$, $k'''_n$, $\delta'_n$, $\delta''_n$, $\delta'''_n$ от $E_{z,\,n}$ и $k_n$.

Действительно, можно показать, что формула (2) является следствием формулы Составим на основании (1) выражение для

$$E_{z+1,\,n+1} = E_{n+1,\,n+1} + (E_{n+2,\,n+1} - E_{n+1,\,n+1})(z-n) + k_{n+1}(z-n-1)(z-n).$$

**Таблица значений коэффициентов $k, k', k'', k'''$, $\delta', \delta'', \delta'''$**

| $n$ | $k$ | $\delta'$-$\delta''$-$\delta'''$ | $k'$ | $k''$ | $k'''$ | $n$ | $k$ | $\delta'$-$\delta''$-$\delta'''$ | $k'$ | $k''$ | $k'''$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 13,54 | 0,00 | 10,20 | 43,96 | 16,88 | 28 | 2,33 | —1,21 | —2,36 | 11,68 | 7,02 |
| 2 | 13,54 | —10,13 | —38,07 | 92,23 | 65,15 | 29 | 1,12 | 0,02 | 0,65 | 3,83 | 1,59 |
| 3 | 3,41 | 0,03 | 2,94 | 10,70 | 3,88 | 30 | 1,14 | 0,05 | —1,04 | 5,60 | 3,32 |
| 4 | 3,44 | 0,10 | 0,31 | 13,45 | 6,57 | 31 | 1,19 | 0,03 | 0,80 | 3,96 | 1,58 |
| 5 | 3,54 | 0,05 | 2,17 | 11,99 | 4,91 | 32 | 1,22 | 0,02 | 0,74 | 4,14 | 1,76 |
| 6 | 3,59 | 0,05 | 2,07 | 12,29 | 5,11 | 33 | 1,25 | 0,01 | 0,20 | 4,80 | 2,30 |
| 7 | 3,64 | 0,03 | 0,90 | 13,66 | 6,38 | 34 | 1,26 | 0,04 | 0,74 | 4,30 | 1,78 |
| 8 | 3,67 | 0,05 | 2,07 | 12,61 | 5,27 | 35 | 1,30 | 0,02 | 0,80 | 4,40 | 1,80 |
| 9 | 3,72 | 0,05 | 1,97 | 12,91 | 5,47 | 36 | 1,32 | 0,03 | —6,47 | 11,75 | 9,11 |
| 10 | 3,77 | —2,15 | —15,17 | 30,25 | 22,71 | 37 | 1,35 | 0,04 | —0,05 | 5,45 | 2,75 |
| 11 | 1,62 | 0,02 | 1,21 | 5,27 | 2,03 | 38 | 1,39 | 0,04 | 1,75 | 4,81 | 1,03 |
| 12 | 1,64 | 0,08 | —0,87 | 7,43 | 4,15 | 39 | 1,43 | 0,05 | —1,81 | 7,53 | 4,67 |
| 13 | 1,72 | 0,04 | 1,26 | 5,62 | 2,18 | 40 | 1,48 | 0,04 | 1,61 | 4,31 | 1,35 |
| 14 | 1,76 | 0,04 | 1,21 | 5,81 | 2,31 | 41 | 1,52 | —0,02 | 0,81 | 5,27 | 2,23 |
| 15 | 1,80 | 0,03 | 0,61 | 6,59 | 2,99 | 42 | 1,50 | 0,03 | 0,27 | 4,77 | 1,77 |
| 16 | 1,83 | 0,04 | 1,20 | 6,12 | 2,46 | 43 | 1,53 | 0,06 | 1,50 | 4,62 | 1,56 |
| 17 | 1,87 | 0,04 | 1,14 | 6,34 | 2,60 | 44 | 1,59 | 0,04 | 1,58 | 4,78 | 1,60 |
| 18 | 1,91 | 0,13 | —8,22 | 15,86 | 12,04 | 45 | 1,63 | 0,02 | 1,15 | 5,37 | 2,11 |
| 19 | 2,04 | 0,05 | —1,00 | 9,16 | 5,08 | 46 | 1,65 | —0,74 | —3,92 | 10,52 | 7,22 |
| 20 | 2,09 | 0,01 | 0,35 | 8,01 | 3,83 | 47 | 0,91 | 0,03 | 0,60 | 3,04 | 1,22 |
| 21 | 2,10 | 0,05 | 1,43 | 6,97 | 2,77 | 48 | 0,94 | —0,01 | —1,02 | 4,72 | 2,84 |
| 22 | 2,15 | 0,04 | 1,35 | 7,25 | 2,95 | 49 | 0,93 | 0,03 | 0,67 | 3,05 | 1,19 |
| 23 | 2,19 | 0,03 | —1,87 | 10,63 | 6,25 | 50 | 0,96 | 0,03 | 1,51 | 2,32 | 0,41 |
| 24 | 2,16 | 0,04 | 0,68 | 7,96 | 3,64 | 51 | 0,99 | 0,01 | —0,76 | 2,72 | 2,74 |
| 25 | 2,20 | 0,05 | 1,15 | 7,65 | 3,25 | 52 | 1,00 | 0,02 | 0,53 | 3,47 | 1,47 |
| 26 | 2,25 | 0,05 | 1,44 | 7,56 | 3,06 | 53 | 1,02 | 0,02 | 0,54 | 3,54 | 1,50 |
| 27 | 2,30 | 0,03 | 1,65 | 7,55 | 2,95 | 54 | 1,04 | 0,97 | —5,17 | 9,33 | 7,25 |

Вычитая из написанного равенства уравнение (1), получим

$$E_{z+1,\, n+1} - E_{z,\, n} = E_{n+1,\, n+1} - E_{n,\, n} + [E_{n+2,\, n+1} - E_{n+1,\, n+1} - E_{n+1,\, n} + E_{n,\, n} + \\ + (k_{n+1} - k_n)(z - n - 1)](z - n).$$

Сравнивая это с формулой (2), мы будем иметь следующие выражения дл $k_n'$ и $\delta_n'$:

$$k_n' = E_{n+2,\, n+1} - E_{n+1,\, n+1} - E_{n+1,\, n} + E_{nn},$$
$$\delta_n' = k_{n+1} - k_n, \qquad (6$$

что позволяет вычислять эти параметры через известные величины ионизационны потенциалов и параметры $k_n$. Аналогично можно показать, что и (3), а также и (4 являются следствием (1), что дает возможность установить следующие соотношения

$$k_n'' = 4k_n - E_{n+2,\, n+1} + E_{n+1,\, n+1} + E_{n+1,\, n} - E_{n,\, n},$$
$$\delta_n'' = k_{n+1} - k_n,$$
$$k_n''' = 2k_n - E_{n+2,\, n+1} + E_{n+1,\, n+1} + E_{n+1,\, n} - E_{n,\, n}. \qquad (7$$
$$\delta_n''' = k_{n+1} - k_n.$$

Таким образом, можно констатировать, что приведенные в работах [1, 2] таблиц для параметров $k_n'$, $k_n''$, $k_n'''$, $\delta_n'$, $\delta_n''$, $\delta_n'''$, кроме $k_n$, не являются независимыми, те более, что они не отличаются точностью.

Утверждая, что формулы (2) — (4) являются скорее рекуррентными формулам мы постараемся теперь установить связь между потенциалами ионизации для элек тронов, находящихся на достаточно большом расстоянии как по $z$, так и по $n$, дл чего, используя вновь уравнение (1), напишем выражение для $E_{z+a,\, n+b}$, где $a$ и $b$ любые целые числа, удовлетворяющие неравенству

$$z + a \geqslant n + b,$$

как у элемента с порядковым номером $z + a$ не может быть электронов больше $z = a$, в виде

$$E_{z+a,\ n+b} + E_{n+b,\ n+b} + (E_{n+b+1,\ n+b} - E_{n+b,\ n+b})(z + a - n - b) + \\ + k_{n+b}(z + a - n - b - 1)(z + a - n - b).$$

итая из этого равенства $E_{z,\ n}$ по формуле (1) и производя соответствующие бразования, будем иметь

$$E_{z+a,\ n-b} - E_{z,\ n} = E_{n+b,\ n+b} - E_{n,\ n} + [k_n(a - b) + E_{n+b+1,\ n+b} - \\ - E_{n+b,\ n+b} - E_{n+1,\ n} + E_{n,\ n} + (k_{n+b} - k_n)(z - n + a - b - 1)] \times \\ \times (z - n + a - b) + [E_{n+1,\ n} - E_{n,\ n} + k_n(z - n)](a - b).$$

## Выводы

Устанавливается, что из четырех эмпирических формул, приведенных для вычисия ионизационных потенциалов и даваемых в качестве независимых уравнений езависимыми параметрами [1, 2], три могут быть выведены как следствие осталь-о уравнения. Это обстоятельство указывает на функциональную зависимость и кду параметрами, которая и приведена в работе.

Институт киноинженеров
Ленинград

Поступила
1.XII. 1957

ЛИТЕРАТУРА

П. В. Немцев, Ж. физ. химии, 29, 1031, 1955.
П. В. Немцев, Ж. физ. химии, 29, 1236, 1955.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

# ВЛИЯНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ РЕФРАКЦИЮ

*Н. Н. Тютюлков*

Рефракция $R$ многих органических молекул может быть представлена как сумма рефракций отдельных связей $R_i$. В тех же случаях, когда наблюдаются отклонения о аддитивной схемы, например, для молекул с сопряженными связями, необходимо вводить экзальтацию $\Delta R$, характеризующую это отклонение.

В настоящей работе на осцилляторной модели химической связи рассматривается влияние взаимодействия сопряженных связей на рефракцию; при этом предполагается что взаимодействие связей можно приближенно рассматривать как взаимодействие гармонических осцилляторов. Подобная модель с несколько иных точек зрения обсуждалась в работе Куна [1] и в монографии [2].

Сопоставим каждой химической двойной связи трехмерный осциллирующий диполь $\mathbf{p}$ с массой $m$, зарядом $e$, «продольной» и двумя «поперечными» частотами $\omega_1, \omega_2 = \omega_3$

При этом рефракция связи дается выражением

$$R = \frac{4}{3}\pi N\alpha = \frac{4}{9}\pi N \frac{e^2}{m}\frac{1}{\omega_1^2 - \omega_0^2} + \frac{4}{9}\pi N \frac{e^2}{m}\frac{2}{\omega_2^2 - \omega_0^2} = R_1 + 2R_2, \quad (1$$

где $\alpha$ — поляризуемость связи.

Для расчета рефракции двух сопряженных связей $a$ и $b$ необходимо решит уравнения колебаний двух диполей с учетом их взаимодействия и найденную величину $R$ усреднить по всем ориентациям молекулы. Энергия диполь-дипольного взаимодействия $U$ имеет вид

$$U\,[(\mathbf{p}_a\mathbf{p}_b)\,r^2 - 3\,(\mathbf{p}_a\mathbf{r})\,(\mathbf{p}_b\mathbf{r})]\,/\,r^5 \equiv \sum_{i,k} k_{ik} p_{a_i} p_{b_i}. \quad (2$$

Здесь $\mathbf{r}$ обозначает радиус-вектор между диполями $a$ и $b$ с моментами $\mathbf{p}_a$ и $\mathbf{p}_b$ (рисунок). В дальнейшем для простоты ограничимся случаем компланарных связей, та что $k_{ik} = 0$ при $i, k = 3$. Обобщение на пространственный случай не представляет затруднений.

Решая уравнения движения связанных диполей под действием периодическо силы $E = E_0 e^{i\omega_0 t}$ ($E_0$ — амплитуда напряженности электрического поля), получае с точностью до членов порядка $k^2$:

$$p_{a_i} = E\,\frac{e^2}{m}\,(\omega_{a_i}^2 - \omega_0^2)^{-1}\cos(p_{a_i}, E) - E\,\frac{e^2}{m}\,(\omega_{a_i}^2 - \omega_0^2)^{-1}\sum_k k_{ik}\,(\omega_{b_k}^2 - \omega_0^2)^{-1}\cos(p_{b_k}E), \quad (3$$

и аналогичное выражение для $p_{b_i}$. Вычисляя проекцию суммарного момента $p_a +$ на вектор $E$ и усредняя по всем ориентациям молекулы, приходим к выражени

$$R = R_a + R_b - \frac{3}{2\pi N}\sum_{ik} k_{i,k}\cos\beta_{ik} R_{a_i} R_{b_k}, \quad (4$$

где $\beta_{ik}$ — угол между компонентами $p_{a_i}$ и $p_{b_k}$. Третий член этой формулы раве экзальтации и характеризует отклонение от аддитивности. Выражая $r$ в ангстрема и полагая $N = 6{,}02 \cdot 10^{23}$, получаем

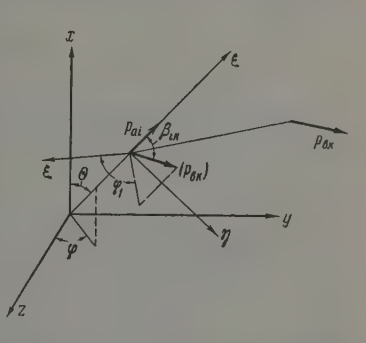
$$\Delta R = -2{,}385\sum_{k,i} k_{i,k}\cos\beta_{ik} R_{a_i} R_{b_k}. \quad (5$$

трудно получить также выражение для $\Delta R$ с точностью до членов порядка $k^3$:

$$\Delta R = -2{,}385 \sum_{i,k} k_{ik} \cos \beta_{ik} R_{a_i} R_{b_k} + 1{,}425 \sum_{ik} k_{ik}^2 R_{b_k} R_{ai} (R_{a_i} + R_{b_k}). \qquad (6)$$

Рассчитаем на основании выражения (6) экзальтации некоторых органических мо-кул.

Экспериментальная величина $\Delta R$ для бутадиена равна 1,42 [3]. Если для поля-зуемости связи C = C и молекулярных констант бутадиена использовать данные бая и Ванга (см. [4]) и результаты электроно-афических исследований [5], то вычисленные личины $\Delta R$ для *транс-* и *цис*-конфигураций вны 1,49 и 0,07. Следовательно, для бутадиена должны принять *транс*-конфигурацию, что гласуется также с выводами работы [6]. С угой стороны, рассчитанная величина $\Delta R$= 0,07 для *цис*-конфигурации находится в качест-нном согласии с экспериментальной величиной $R$ = —0,03 для 1,3-циклогексадиена.




Экспериментальная величина экзальтации я 1,4-циклогексадиена равна — 0,58 [6, 7]. оскольку молекулярные константы 1,4 - цик-гексадиена неизвестны, в качестве длины связи $H_2$ — CH и угла CH — $CH_2$ — CH мы исполь-ем соответствующие величины для молекулы клогексана (1,53 Å и 109°30′). Вычисленная личина $\Delta R$ равна — 0,59.

Такое же удовлетворительное согласие между экспериментальными и вычислен-ими величинами $\Delta R$ наблюдается для молекул 1,3-циклопентадиена [6] $R_{оп} = -0{,}31$, $\Delta R_{выч} = -0{,}36$), метилвинил — ацетилена [7—10] ($\Delta R_{оп} = 1{,}31$, $R_{выч} = 1{,}80$), кротонового альдегида [11] ($\Delta R_{оп} = 1{,}17$ [12]; 1,36 [13], $\Delta R_{выч}$ (*транс*)= 1,17; $\Delta R_{выч}$ (*цис*) = 0,05) и карвенона [14] ($\Delta R_{оп} = 1{,}14$, $\Delta R_{выч} = 1{,}17$).

Высший медицинский институт
Кафедра медицинской химии
София

Поступила
3.IX.1958

ЛИТЕРАТУРА

. W. Kuhn, Helv. chim. acta,31, 1780, 1951.
. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. II, Москва, 1949, стр. 247.
. М. В. Волькенштейн, Молекулярная оптика, Москва, 1951, стр. 32, 65
. Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 3. Teil, Molekeln II, Berlin, 1951.
. V. Schomaker, L. Pauling, J. Amer. Soc., 61, 1769, 1939.
. W. Hückel, Theoret. Grudl. org. Chemie, 1954, 2B, Leipzig, 214, 171.
. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, Москва, 1955, стр. 124.
. R. A. Jacobson, W. H. Carothers, J. Amer. Chem. Soc., 55, 1622, 1933.
. A. I. Vogel, W. T. Gressuel, G. H. Jaffery, J. Leicester, J. Chem. Soc., London, 531, 1952.
. R. Spurr, V. Schomaker, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2693, 1947.
. H. Mackll, L. E. Sutton, Trans. Faraday Soc., 47, 691, 1951.
. K. Auwers, F. Eisenlohr, J. prakt. Chem. (2), 82, 114, 116, 1910.
. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, М., 1946, стр. 244.
. K. Auwers, F. Eisenlohr, J. prakt. Chem. (2), 84, 19, 1911.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

# О СТРУКТУРЕ КОНДЕНСИРОВАННОГО В ВАКУУМЕ ГЕРМАНИЯ

*Н. А. Шишаков*

Известно, что кремний получается в кристаллическом состоянии (с решеткой типа алмаза) даже при конденсации в вакууме на подслой, имеющий комнатную температуру. Германий, наоборот, получается в кристаллическом виде лишь при достаточном нагревании подслоя; при конденсации же на холодный подслой он получается в аморфном виде.

Кенигом [1] электронографическим путем было показано, что по своей структуре твердый аморфный германий значительно отличается от жидкого. Детальное исследование структуры первого было проведено Фюрстом, Глоккером и Рихтером [2]. Тонкие слои германия получались конденсацией на кристалл хлористого натрия, имеющий комнатную температуру, отслаивались от кристалла водой и упаковывались стопками для рентгеновского исследования. Полученные сведения о рассеянии контролировались также электронографическим путем. Вместе с нашими электронографическими данными эти результаты приведены далее в табл. 1.

Если не считать наших данных для толстой пленки, можно констатировать удовлетворительное совпадение всех этих данных друг с другом и значительное их отличие от данных для кристаллического германия, приведенных далее в табл. 3. Наши элек-

Таблица 1

**Сравнительные данные о рассеянии электронных и рентгеновских лучей аморфным германием; *I* означает интенсивность максимума, $d = \frac{\lambda}{2\sin\vartheta}$**

| Электронные лучи [1] | | Электронные лучи [2] | | Рентгеновские лучи [2] | | Наша тонкая пленка (электронные лучи) | | Наша толстая пленка (электронные лучи) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *I* | *d* | *I* | *d* | *I* | *d* | *I* | *d* | *I* | *d* |
| Сильный | 3,30 | — | 3,33 | Сильный | 3,30 | Сильный | 3,4 | Сильный | 3,7 |
| » | 1,87 | — | 1,84 | » | 1,83 | » | 1,8 | » | 1,8 |
| Средний | 1,20 | — | 1,18 | Средний | 1,18 | » | 1,16 | Средний | 1,11 |
| | | — | 0,96 | Слабый | 0,97 | — | — | Слабый | 0,86 |
| | | | | | | Средний | 0,74 | | |
| | | | | | | Слабый | 0,57 | | |

Таблица 2

**Интенсивности *I* и положения *r* максимумов на кривых радиального распределения для аморфного германия по различным данным**

| Глоккер [2] | | Наш тонкий слой | | Наш толстый слой | |
|---|---|---|---|---|---|
| *I* | *d* | *i* | *d* | *I* | *d* |
| | | Сильный | 1,3 | | |
| | | » | 1,7 | | |
| Сильный | 2,40 | » | 2,4 | Сильный | 1,8 |
| | | Слабый | 3,0 | » | 2,4 |
| » | 3,95 | Сильный | 4,0 | » | 3,6 |
| | | Слабый | 4,6 | Слабый | 4,5 |
| Слабый | 5,2 | | | » | 5,5 |
| » | 5,9 | Слабый | 5,8 | | |

…нографические данные имеют то преимущество для анализа радиального распределе…, что они содержат очень далекие отражения, к которым очень чувствительна на…льная часть кривой радиального распределения.

Найденная в [2] функция вероятности радиального атомного распределения по…зала, что на двух координационных сферах с радиусами 2,40 и 3,95 Å находятся …тветственно числа атомов 4 и 12 (в жидком германии радиус первой координацион-

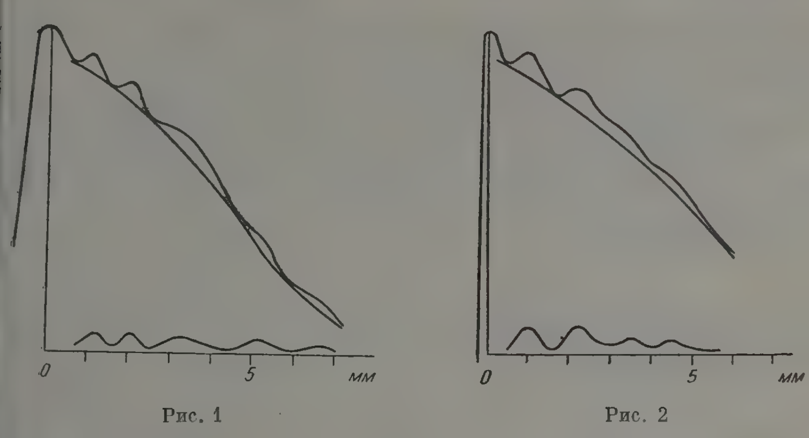



Рис. 1 Рис. 2

…й сферы равен 2,70 Å). Авторы приходят к заключению, что степень порядка в аморф…м германии распространяется всего лишь на два тетраэдра, где вершина одного яв…ется центром другого, как и в кристаллической решетке. Эти пары тетраэдров могут …ть как угодно повернуты вокруг соединяющей их оси; от этого вторая координа…онная сфера не меняется, но характерное для кристаллического состояния расстояние …52Å на кривых радиального распределения не проявляется.

Для того чтобы расширить кривую радиального распределения на область рас…яний, меньших 2,0 Å, не исследовавшуюся в [2], мы также получили электроно…аммы от пленок германия, конденсированных на целлулоидную пленку в вакууме …самом электронографе. Электронограммы подвергались далее микрофотометриро…нию.

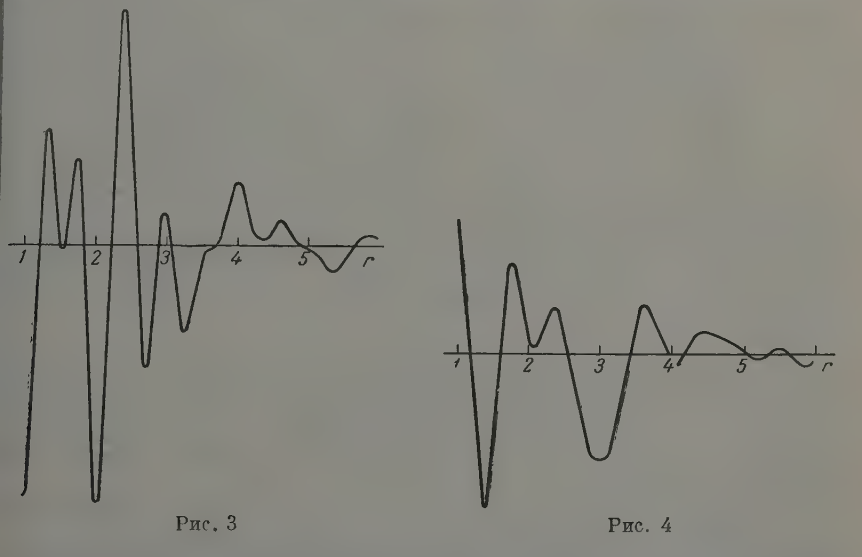



Рис. 3 Рис. 4

На рис. 1 приведена микрофотометрическая запись с электронограммы, получен…ой с очень тонкой пленки германия. Вместе с нею приведена рафинированная кривая, …олученная за вычетом фона от атомного рассеяния. На рис. 2 приведены такие же ре…ультаты для более толстой пленки германия, полученной путем добавочной конден…ации германия на первую пленку.

Для получения кривых радиального распределения по известной [3] формуле

$$D(r) = \Sigma I s^2 \frac{\sin sr}{sr},$$

из первой экспериментальной кривой было использовано 26 ординат, а из второй — 21 ордината. Результаты представлены на рис. 3 и 4. Для сопоставления с данными [2] приводится табл. 2, которая позволяет сделать следующие заключения.

Найденные в [2] межатомные расстояния 2,4 и 4,0 Å обнаруживаются и в наших опытах, в особенности с тонкой пленкой германия. Поэтому сделанные в [2] выводы о структуре аморфного германия представляются в основном правильными.

О межатомных расстояниях, превышающих 4,0 Å, ничего определенного сказать нельзя, так как максимумы выражены недостаточно отчетливо. Заслуживает внимания область самых малых расстояний, хотя о ней можно судить только на основании наших опытов.

Сильный максимум при $r$ = 1,7—1,8 Å представляется реальным, но его нельзя отнести к расстоянию Ge — Ge. Поэтому следует признать, что в данном объекте имеется в значительных количествах также и кислород, может быть, в виде атомарного иона $O^{2-}$, ибо для расстояния Ge — O известна близкая величина, а именно 1,6 Å в кристаллической двуокиси $GeO_2$. Происхождение окиси германия на поверхности понять не трудно, если принять во внимание, что в электронографе во время опыта вполне мог быть вакуум порядка $10^{-4}$ *мм* рт. ст., а время жизни слоя до получения электронограммы составляло примерно 1 мин. Если считать, что парциальное давление кислорода составляло здесь 0,2 общего давления остаточного газа, то за эту минуту о поверхность пленки ударилось бы $4 \cdot 10^{16}$ молекул кислорода. Поэтому усл вия для возникновения некоторой окисной пленки можно считать вполне благоприятными.

Таблица 3

**Результат рентгенографирования тонких листочков конденсированного в высоком вакууме германия. Излучение железное, нефильтрованное**

| Излучение | $I$ | $d$ | $hkl$ | $a$ |
|---|---|---|---|---|
| β | 5 | 3,32 | 111 | 5,75 |
| α | 10 | 3,32 | 111 | 5,75 |
| β | 5 | 2,005 | 220 | 5,67 |
| α | 10 | 2,013 | 220 | 5,69 |
| β | 5 | 1,706 | 311 | 5,66 |
| α | 10 | 1,712 | 311 | 5,68 |
| β | 3 | 1,415 | 400 | 5,66 |
| α | 5 | 1,414 | 400 | 5,66 |
| α | 5 | 1,296 | 331 | 5,65 |
| β | 3 | 1,080 | 333 | 5,62 |
| α | 8 | 1,153 | 422 | 5,65 |
| α | 8 | 1,088 | 333 | 5,64 |
| β | 3 | 0,948 | 531 | 5,61 |
| α | 8 | 0,997 | 440 | 5,64 |
| | | | Среднее | 5,66 Å |

Происхождение другого сильного максимума, которому соответствует расстояние 1,3Å, может быть объяснено предположением, что в объекте исследования находятся в значительных количествах также и молекулы (или молекулярные ионы) кислорода. Именно такой молекулярный ион наблюдался ранее [3] в одной из окисей золота, причем выводы по кривой радиального распределения были подтверждены и исследованиями структуры этой окиси по текстурдиаграмме [4]. Было показано также [5], что на поверхности разных металлов существует поверх обычной окисной пленки также и слой кислорода, способный улетучиваться при понижении давления, что указывает на его молекулярную природу. Поэтому вполне можно предполагать, что на поверхности германия существует (даже при низких давлениях), кроме некоторой окисной пленки, также и надстройка из молекул (или молекулярных ионов) кислорода, расстояния в которых и проявляются на кривой радиального распределения.

Однако все эти соображения, указывающие на аморфный характер конденсированного германия, нельзя считать абсолютной истиной. Представлялось, что причиной аморфного состояния мог бы оказаться кислород, который должен был присутствовать в виде примеси к германию в значительных количествах в силу того, что все указанные опыты с получением конденсированных слоев проводились в весьма умеренном вакууме. Следует ли отсюда, что структура конденсированного германия не зависит от степени совершенства вакуума?

Чтобы решить этот вопрос, пришлось заняться получением конденсированных слоев германия в вакууме порядка $10^{-6}$ — $10^{-7}$ *мм* рт. ст., причем испарение кусочка германия производилось только после предварительного длительного его прогревания при температуре около 800°С. Результат получился противоположным прежним результатам. Оказалось, что в хорошем вакууме германий получается при конденсации в прекрасном кристаллическом состоянии (табл. 3), и в этом отношении он не отличается от конденсированного кремния.

Из таблицы видно, что конденсированному германию свойственна структура алмазного типа. Особо следует подчеркнуть, что высокие интенсивности отражений при

льших углах рассеяния указывают на достаточно высокое совершенство решетки. ким образом причиной полного расстройства решетки в прежних исследованиях ходится считать включенный внутрь германия кислород.

Конденсация в высоком вакууме дает кристаллический продукт.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
18.II.1959

ЛИТЕРАТУРА

H. König, Optik, 3, 201, 1948.
O. Fürst, R. Glocker, R. Richter, Z. Naturforsch, 4a, 540, 1949; 6a, 38, 1951.
Н. А. Шишаков, Ж. физ. химии, 31, 33, 1957.
Н. А. Шишаков, Кристаллография, 2, 686, 1957.
В. В. Андреева и Н. А. Шишаков, Ж. физ. химии, 32, 1671, 1958.

# ВЛИЯНИЕ ИОНОВ $SO_4^{2-}$ НА ОБРАЗОВАНИЕ КАТОДНОЙ ПЛЕНКИ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ ХРОМА

*М. А. Шлугер и В. А. Казаков*

В последнее время рядом авторов [1—3] в результате анализа осциллограмм «сила тока — время» показано, что при электролизе раствора хромовой кислоты, содержащего ионы сульфата, на поверхности катода образуется пленка. Эта пленка вызывает смещение катодного потенциала до значений, при которых оказываются возможными разряд ионов водорода и осаждение металлического хрома. Обычно считали [2—6], что роль вводимых в электролит ионов $SO_4^{2-}$ состоит в растворении или разрыхлении катодной пленки, образующейся в растворе чистой хромовой кислоты. Однако вопреки общепринятому мнению, А. Т. Ваграмян и Д. Н. Усачев [7] считают, что присутствие в электролите постороннего аниона способствует образованию пленки и затрудняет процесс восстановления.

С целью выяснения роли ионов $SO_4^{2-}$ в формировании пленки, нами было впервые проведено микроисследование катодного процесса при электроосаждении хрома при помощи микрокиноустановки МКУ-1. Наблюдения вели в проходящем свете, скорость киносъемки варьировалась от 1,5 до 12 кадр./сек. В качестве катода наиболее удобным оказалось использовать острие заточенной электролитическим путем медной проволоки, имевшей диаметр 0,3 *мм*. Перед опытами катод покрывали слоем хрома. Электролиз вели при 20°C с платиновым анодом в кювете емкостью 10 *мл*. Сила тока была равна 25 mA, что соответствовало получению средней плотности тока порядка 50 А/*дм*². Концентрация $CrO_3$ во всех случаях была 250 *г/л*.

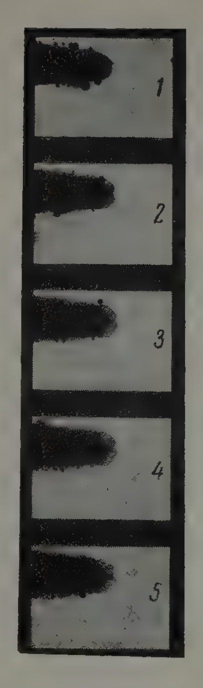
Непосредственно в процессе электроосаждения пленку обнаружить не удалось из-за обильного выделения пузырьков водорода, затрудняющих наблюдение катодной поверхности. Однако после выключения тока пленка десорбируется, разрыхляется и в течение нескольких секунд вокруг катода образуется коллоид, отчетливо наблюдаемый под микроскопом. По прошествии некоторого времени коллоид полностью растворяется.

На рис. 1 представлены кинокадры, иллюстрирующие появление пленки вокруг катода после выключения поляризующего тока. Первый кадр фиксирует момент выключения тока. На кадрах 2—5 видны последовательные стадии появления катодной пленки. Кадры на рис. 2 сняты при прекращении электролиза раствора, не содержащего ионов $SO_4^{2-}$. Из сопоставления рис. 1 и 2 следует, что катодная пленка при электролизе раствора хромовой кислоты обнаруживается лишь в присутствии ионов $SO_4^{2-}$, т. е., когда происходит осаждение металлического хрома.

Необходимо также отметить и тот факт, что пленка образуется только в том случае, когда электролиз велся при тех значениях катодного потенциала, при которых осаждается хром и выделяется водород. Если электролиз вести при более положительном потенциале катода, когда идет лишь неполное восстановление до $Cr^{3+}$, то пленка не образуется. Это можно объяснить тем, что в последнем случае не происходит повышения pH прикатодного слоя до тех значений, при которых оказывается возможным образование коллоида.

Как следует из рис. 3, увеличение концентрации ионов $SO_4^{2-}$ способствует образованию более плотной пленки. Наблюдаемое явление (рис. 3) нельзя объяснить более активным действием повышенной концентрации $SO_4^{2-}$ на коагуляцию коллоида, ибо в этом случае, после выключения поляризующего тока, время его существования уменьшалось. В действительности имеет место обратное явление — с увеличением концентрации $H_2SO_4$ от 2,5 до 5 и 10 *г/л*, с момента выключения тока и до полного растворения пленки проходит соответственно: 12—13, 16—17 и 20—22 сек.

Таким образом, полученные результаты так же, как и выводы по работе [7], свидетельствуют о том, что введение в раствор для электроосаждения хрома ионов $SO_4^{2-}$ способствует не разрыхлению, а наоборот,— образованию пленки на катоде. С этой точки зрения, представляется более логичным объяснить очень многие явления, наблюдаемые при электроосаждении хрома. Так, например, наличие максимума выхода хрома по току при увеличении концентрации серной кислоты, по-видимому, объясняется тем, что вначале ионы $SO_4^{2-}$ необходимы для образования пленки, вызывающей смещение катодного потенциала в сторону более электроотрицательных значений, о



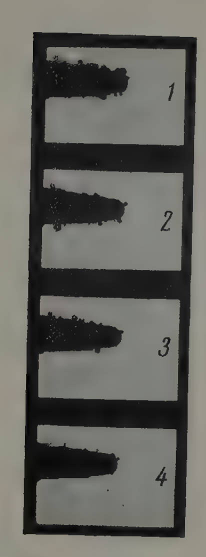
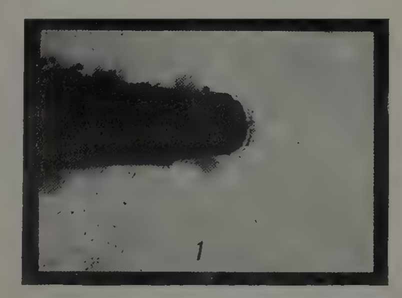
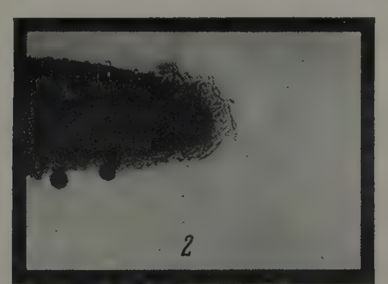




Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Образование пленки вокруг катода при выключении поляризующего тока. $CrO_3$ 250 *г/л*, $H_2SO_4$ 5 *г/л* (Увеличение 35)

Рис. 2. То же, что на рис. 1, но для раствора, не содержащего $H_2SO_4$



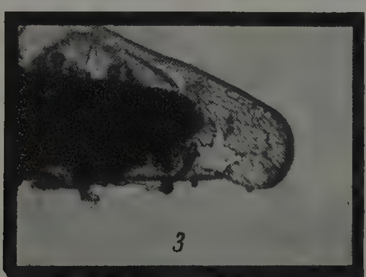




Рис. 3. Пленка на катоде при различном содержании $H_2SO_4$: *1* — 2,5 *г/л*; *2* — 5 *г/л* *3* — 10 *г/л* (Увеличение 85)

ако в дальнейшем, с увеличением концентрации $H_2SO_4$, образование слишком плот-ого слоя коллоида затрудняет катодный процесс.

Дальнейшее подробное исследование физико-химической природы и свойств ка-одной пленки несомненно позволит полнее выяснить механизм электроосаждения рома.

Поступила
23.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

А. Т. Ваграмян и Д. Н. Усачев, Теория и практика электролитического хромирования, Изд-во АН СССР, М., 1957.
H. Gerischer, M. Käppel, Z. phys. Chem., 8, 258, 1956.
М. А. Шлугер, Тр. 4-го Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1959.
В. И. Лайнер и Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, т. 1, Металлургиздат, М., 1953.
Ю. Ю. Матулис и М. А. Мицкус, Тр. АН ЛитССР, Б1 (13), 39, 1958.
А. И. Фаличева и А. И. Левин, Ж. прикл. химии, 32, 308, 1959.
А. Т. Ваграмян и Д. Н. Усачев, Ж. физ. химии, 32, 1900, 1958.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 7

# ОБ ИЗМЕНЕНИИ ФОРМЫ ЛИНИИ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА С ТЕМПЕРАТУРОЙ В РАДИКАЛАХ ПЕРЕКИСНОГО ТИПА

*Ю. Н. Молин и Ю. Д. Цветков*

Спектр электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) облученного тефлона исследовался в работах [1, 2]. В работе [2] было показано, что под действием кислорода первоначально образующиеся радикалы

$$\sim CF_2 - \dot{C}F - CF_2 \sim \qquad (1)$$

превращаются в радикалы перекисного типа

$$\begin{array}{c} O - \dot{O} \\ | \\ \sim CF_2 - CF - CF_2 \sim \end{array} \qquad (2)$$

Спектр электронного парамагнитного резонанса радикала (2) не имеет сверхтонкой структуры и представляет собою асимметричную линию. Отсутствие сверхтонкой структуры связано с тем, что неспаренный электрон локализован главным образом на атомах кислорода, ядра которых не имеют магнитного момента.

В работе [2] было установлено, что форма линии поглощения радикала (2) существенно зависит от температуры. Нами было проведено исследование формы линии поглощения радикала (2) в интервале температур от —198° до 150°С. На рис. 1 показана первая производная линии поглощения, снятая при трех различных температурах. При —198° и при 26°С производная линия поглощения имеет асимметричную форму, характерную для анизотропного уширения в случае парамагнитных систем, обладающих осевой симметрией $g$-фактора. Обращает на себя внимание тот факт, что асимметрия линии меняет знак при переходе от —198° к 26°С, а при температурах около —50°С наблюдается почти симметричная линия.

На рис. 2 показано, как меняется с температурой асимметрия линии. За меру асимметрии была принята величина $A = (h_1 - h_2)/(h_1 + h_2)$, где $h_1$ и $h_2$ соответствуют абсолютным значениям максимума и минимума на производной линии поглощения. Зависимость величины $A$ от температуры показывает, что в интервалах температур от — 200° до —100°С и от 50° до 150°С величина асимметрии линии практически не меняется. В интервале от —100° до 50°С происходит плавное изменение формы линии, причем асимметрия меняет знак при $\sim$ 50°С. Неоднократными измерениями было установлено, что наблюдаемые изменения формы линии во всем указанном диапазоне температур являются обратимыми. Кроме того, измерение среднего $g$-фактора при —198° и при +26°С дали одну и ту же величину, равную 2,017±0,003. Поэтому есть все основания полагать, что в указанном интервале температур исследуемый радикал не меняет своей структуры.

Полученные результаты можно объяснить, исходя из предположения, что изменение формы линии с температурой обусловлено изменением характера движения группы — O — $\dot{O}$ относительно C — O связи в радикале (2). При низкой температуре ($\sim$— 200°С) вращение группы — O — $\dot{O}$ относительно C — O связи полностью заторможено. Форма линии в этом случае определяется анизотропией $g$-фактора неподвижной — O — $\dot{O}$ группы. При повышении температуры группа —O—$\dot{O}$ получает возможность поворачиваться относительно C — O связи. Если частота поворотов будет достаточно велика по сравнению с шириной исходной линии, выраженной в единицах частоты (в рассматриваемом случае порядка $10^8$ сек. $^{-1}$), то повороты будут приводить к усреднению $g$-фактора по всем возможным положениям —O—$\dot{O}$ группы и к изменению формы линии. Аналогичное усреднение имеет место в жидкостях [3], однако в отличие от жидкостей, в данном случае будет происходить лишь «частичное» усреднение $g$-фактора. Горизонтальные участки кривой на рис. 2 отвечают, таким образом двум крайним случаям: отсутствию вращения — O — $\dot{O}$ группы и возможности достаточно быстрых поворотов этой группы.

Рассмотрим простейшую модель, предполагающую, что при высоких температу

ах ($t > 50°$ C) имеет место свободное вращение — O — $\dot{O}$ группы относительно C — O вязи. Магнитные свойства такой свободно вращающейся группы нетрудно выразить ерез магнитные свойства неподвижной группы. Будем считать, что $g$-фактор неодвижной — O — $\dot{O}$ группы обладает осевой симметрией (ось симметрии направлена доль O — O связи). Это предположение не является вполне строгим, так как влияие атома C, с которым связана — O — $\dot{O}$ группа, должно приводить к некоторому тклонению от осевой симметрии. Однако это отклонение, вероятно, невелико, оскольку форма линии электронного парамагнитного резонанса при температуре — 200° C хорошо описывается в предположении об осевой симметрии $g$-фактора. случае свободного вращения $g$-фактор радикала тоже будет обладать осевой симетрией, причем ось симметрии будет теперь совпадать с осью вращения, т. е. с направлением C — O связи. Компоненты $g$-фактора вращающейся группы можно выра-

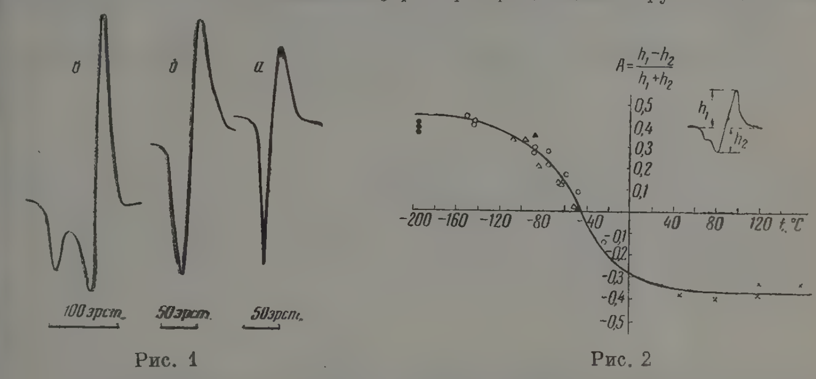



Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Первая производная линии поглощения радикала (2): *а* — при 26° C, *б* — при —50° C, *в* — при —196°

Рис. 2. Зависимость асимметрии линии от температуры (крестики, кружки и треугольники соответствуют различным сериям измерений)

зить через компоненты $g$-фактора неподвижной группы — O — $\dot{O}$, произведя усреднение по вращению. Поскольку в рассматриваемом случае $g_{\parallel} - g_{\perp} = \Delta g \ll g_{\parallel}, g_{\perp}$, при расчете можно ограничиться лишь членами первого порядка относительно $\Delta g / g$, что позволяет получить следующую простую формулу:

$$\frac{\Delta g'}{\Delta g} = 1 - \frac{3}{2}\sin^2\alpha. \qquad (3)$$

Здесь $\alpha$ — угол между направлениями связи C — O и O — O, $\Delta g = g_{\parallel} - g_{\perp}$ относится к неподвижной — O — $\dot{O}$ группе; $\Delta g' = g'_{\parallel} - g'_{\perp}$ относится к вращающейся — O — $\dot{O}$ группе. При выводе этой формулы мы воспользовались известным выражением для $g$ — фактора системы, обладающей осевой симметрией:

$$g_{\theta} = \sqrt{g_{\parallel}\cos^2\theta + g_{\perp}\sin^2\theta}, \qquad (4)$$

где $\theta$ — угол между осью симметрии и направлением внешнего магнитного поля, а $g_{\perp}$ и $g_{\parallel}$ соответствуют перпендикулярному и параллельному направлению магнитного поля относительно оси симметрии [4]. Полученная формула (4) позволяет определить угол $\alpha$ между связями в радикале (1), если известны $\Delta g$ и $\Delta g'$. Из анализа кривых поглощения найдено

$$\Delta g = +(33 \pm 3)\cdot 10^{-3},$$
$$\Delta g' = -(12 \pm 4)\cdot 10^{-3},$$

откуда $\alpha = 75 \pm 15°$.

Отметим, что из одного лишь факта, что $\Delta g$ и $\Delta g'$ имеют разные знаки, следует

$$\alpha > \arcsin\sqrt{\frac{2}{3}} \approx 55°.$$

Рассмотренная выше модель свободно вращающейся — O — Ȯ группы является, конечно, лишь первым приближением. Для строгой количественной интерпретации полученных данных необходимо знать форму и высоту потенциального барьера для вращения — O — Ȯ группы.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
28.VIII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. W. B. Ard, H. Shields, W. Gordy, J. Chem. Phys., 23, 1927, 1955.
2. Ю. Д. Цветков, Н. Н. Бубнов, М. А. Макульский, Ю. С. Лазуркин и В. В. Воеводский, Докл. АН СССР, 122, 1053, 1958.
3. H. McConnell, J. Chem. Phys., 25, 709, 1956.
4. D. J. E. Ingram. «Spectroscopy af Radio and Microwave Frequencies, London, 1955, 151.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 7

## ХРОНИКА

# ТРЕТЬЯ УКРАИНСКАЯ РЕСПУБЛИКАНСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В Киеве при Институте физической химии им. Л. В. Писаржевского АН УССР 22— декабря 1958 г. проходила третья Украинская республиканская конференция по зической химии. В ней участвовало около 200 физико-химиков от 49 научных учждений 13 городов. Было проведено 2 пленарных и 15 секционных заседаний, на корых заслушано 68 докладов по различным актуальным проблемам физической хии. Открывая Конференцию, А.И.Бродский указал задачи,стоящие перед физической мией, и отметил недостаточное использование в УССР передовых методов исследония, например, инфракрасной, микроволновой спектроскопии, рентгеновского и ектронного структурного анализа, изотопных методов; недостаточно также разрабаваются проблемы квантовой химии.

С. С. Уразовский (Харьков) на пленарном заседании доложил результаты электромического исследования молекулярного полиморфизма карбоновых кислот в расорах. Д. Ф. Калинович, И. Н. Францевич, И. И. Ковенский и М. Ф. Смолина (Киев) общили об акцепторно-донорном взаимодействии между атомами в металлических ердых растворах. Н. А. Измайлов (Харьков) предложил общее уравнение для константы ионообменного равновесия, объясняющее свойства ионитов и влияние растворителей на ионный обмен. В докладе А. И. Бродского (Киев) были классифицированы тоды применения изотопов для изучения механизма химических реакций: меченые омы, изотопный обмен, изотопное разбавление и кинетический изотопный эффект. С. Иванчев и А. И. Юрженко (Львов) сообщили об исследовании скорости разлоения и инициирующей активности персульфата калия в присутствии солей жирных слот.

На заседаниях секции «Механизм химических процессов и строение молекул» П. Морозов, Г. И. Рыбакова, Н. К. Морозова, В. Н. Хлебникова и Д. С. Ковальчук непропетровск) доложили об изучении пирамидальных гидридов и дейтеридов, для торых были вычислены колебательные частоты, силовые постоянные и термодинамиские функции. Р. В. Визгерт и Я. П. Беркман (Львов) сообщили об установленном и ацилкислородном механизме для щелочного и нейтрального гидролиза арилсульнатов. А. Ф. Рекашева и Э. П. Дарьева (Киев) доложили о найденном в реакциях Мервейна — Пондорфа и диспропорционирования ксантогидрола в кислой среде небольшом изотопном эффекте ($k_H/k_D$ = 1,8 и 1,9), что согласуется с представлением внутримолекулярном переходе водорода в шестичленном промежуточном комплек. М. О. Терешевич, О. К. Скарре и Т. С. Шелехова (Днепропетровск) доложили о влиянии природы катиона на подвижность атомов кислорода в нитратах. Н. И. Гришко Е. Н. Гурьянова (Днепропетровск, Москва) сообщили об изотопном обмене серы в соях и эфирах органических тиосульфокислот. Н. М. Туркевич и Е. В. Владзимирская Львов) сообщили о результатах спектрофотометрического изучения производных азолидона-4.

Проблемы фотохимии были освещены в трех докладах. И. И. Дилунг и Б.Я. Даин Киев) наблюдали образование молекулярного комплекса хлорофилла с хлоритым оловом, на котором под воздействием красного света происходили внутрикомлексные электронные переносы, приводящие к образованию восстановленных форм лорофилла.

На секции «Теория растворов» А. З. Голик, А. Ф. Скрышевский, П. Ф. Чоплан В. Е. Барановский (Киев) доложили об исследовании строения полиэтилсилоксанов, х вязкости, плотности, сжимаемости и поверхностного натяжения. С. Д. Равикович Киев) предложил уравнение, не содержащее произвольных постоянных, и выражающее коэффициент вязкости через величины, характеризующие молекулярную структуру жидкости.

Доклад Г В. Самсонова (Киев), сделанный на заседании секции: «Фазовые равновесия. Физико-химический анализ», был посвящен исследованию физико-химических свойств соединений переходных металлов IV, V и VI групп периодической системы

с неметаллами. Эти свойства соответствуют характеру электронных переходов, совершающихся при образовании металлоподобных соединений указанного типа.

Вопросы теории электролитов освещались в 11 докладах. Е. Я. Горенбейн (Киев) нашел, что в пределах одной и той же группы периодической системы с ростом поляризуемости ионов увеличивается степень упорядоченности электролита и вместе с тем повышается вязкость раствора. И. О. Галинкер, И. М. Роднянский и Н. А. Белова исследовали теплоемкость и электропроводность растворов электролитов при высоких температурах. Б. Ф. Марков и Н. Х. Туманова (Киев) доложили об изучении превращения гидратных форм солей в растворе. Н. А. Измайлов, Н. П. Дзюба (Харьков) исследовали поведение веществ со слабокислотными свойствами в диметилформамиде методом потенциометрического титрования. Н. А. Измайлов и Э. Л. Гуревич (Харьков) изучили спектры поглощения пикриновой кислоты и пикрата натрия в неводных растворах.

На секции «Электрохимические процессы» А. С. Афанасьев, А. Н. Бурмистрова, В. И. Сотникова и Е. Н. Чапкова (Днепропетровск) сообщили дополнительные сведения об участии перекиси водорода в механизме кислородного электрода на окисленной стали в щелочи. А. И. Бродский, И. Ф. Франчук, В. А. Лунепок-Бурмакина, А. С. Фоменко, Т. М. Абрамова и И.Л. Ганкина (Киев) доложили об изучении изотопными методами механизма ряда реакций, лежащих в основе промышленных процессов получения перекиси водорода и неорганических перкислот. В. В. Стендер и В. Г. Селиванов (Днепропетровск) сообщили об исследовании фтороборатных расплавов термическим анализом и установлении механизма его разложения на электродах. Доклад Г. А. Емельяненка (Днепропетровск) был посвящен выяснению причин аномального влияния температуры на скорость электроосаждения некоторых металлов. А. С. Афанасьев и О. Я. Мирошниченко (Днепропетровск) при изучении электровосстановления монокристаллов магнетита установили ступенчатое протекание процесса и выяснили его кинетику.

Развитию представлений о механизме адсорбционных и ионообменных процессов были посвящены доклады Н. А. Измайлова и С. Х. Мушинской (Харьков), изучивших влияние температуры и молекулярно сорбирующихся добавок на обмен органических ионов на ионитах; Л. С. Ивановой и Д. Н. Стражеско (Киев), исследовавших механизм адсорбции электролитов активным углем; М. В. Товбина и В. П. Мусиенко (Киев), изложивших данные по динамике десорбции йода из силикагелей. З. З. Высоцкий (Киев) дал критический обзор существующих взглядов на механизм формирования гелей и подчеркнул решающее значение в этом процессе химической природы поверхности.

На заседаниях секции «Кинетика и катализ» Н.А. Стукановская и В. А. Ройтер (Киев) показали в своем докладе, что в процессе окисления нафталина на пятиокиси ванадия кислород катализатора не участвует в процессе окисления. М. Я. Рубаник (Киев) доложил об изучении каталитического окисления этилена в окись этилена; Я. Б. Гороховатский и М. Я. Рубаник (Киев) — об исследовании электронного взаимодействия кислорода и этилена с серебром. Ю. А. Снигуровская, П. П. Радченко, О. А. Стрельцов и М. Т. Русов (Киев) изложили свои исследования о формировании технического аммиачного катализатора различными восстановителями. В. П. Ушакова, Г. П. Корнейчук, Н. А. Стукановская, В. Г. Третяк, Т. Г. Волошина и Н. А. Константинова (Киев) в своем докладе показали, что для получения 1,4-нафтохинона прямым каталитическим окислением нафталина наиболее перспективным являются сложные ванадиевые катализаторы. В. В. Шаля (Киев) и Т. П. Корниенко (Киев) привели доказательства гетерогенно-гомогенного механизма для окисления метана и бутан-пропановой смеси. В докладе Д. Н. Стражеско, З. Д. Скрипник, Л. Л. Червяцовой и Г. Ф. Янковской (Киев) было показано важное значение химической природы поверхности активного угля как катализатора. М. А. Пиетковская и Н. Е. Неймарк (Киев) показали, что в каталитическом отношении двуокись титана равноценна двуокиси кремния. О кинетике гидролиза ди- и триметиламин- и анилин-трифторо-бора доложили И.Г. Рысс и С.Л. Идельс (Днепропетровск). О внедрении каталитического метода очистки воздуха для кислородных установок от ацетилена и паров смазки сообщили Г. Я. Туровский и В. А. Ройтер (Киев). Об усовершенствовании промышленного каталитического получения фталевого ангидрида доложили Г. П. Корнейчук, В. А. Ройтер, Я. В. Жигайло и В. Я. Вольфсон (Киев).

При обсуждении на Конференции семилетних планов, составленных в Академии наук УССР по проблемам химического строения, кинетики и реакционной способности, научных основ подбора катализаторов, синтеза минеральных сорбентов и ионнообменников, выяснилась возможность расширить эти планы за счет неакадемических учреждений УССР, особенно кафедр вузов.

Конференция отметила, что объем ведущихся на Украине работ по этим важнейшим проблемам еще далеко не отвечает потребностям и задачам современной науки и практики. По проблеме «Теория химического строения, кинетики и реакционной способности» необходимо усилить исследования промежуточных стадий химических реакций, по структуре молекул и квантовой химии. Нужно шире применять новейшие физические и физико-химические методы (спектральные, электронный и ядерный парамагнитный резонанс и другие).

По проблеме «Научные основы подбора катализаторов» принято целесообразным

ганизовать чтение специальных курсов кинетики и катализа в университетах и химико-технологических вузах, подготовить издание учебных пособий по кинетике и катализу и серии монографий «Промышленные катализаторы», а также улучшить координацию работ по катализу. Следует создать на Украине исследовательский центр по химической переработке нефтяных продуктов, в котором достаточное место было бы уделено проблеме каталитического крекинга и каталитическим процессам переработки продуктов крекинга в активные полупродукты тяжелого органического синтеза.

По проблеме «Научные основы синтеза минеральных сорбентов» следует обратить особое внимание на изучение влияния химического модифицирования поверхности сорбентов на их адсорбционные свойства, разработку методов получения адсорбентов с порами молекулярных размеров, получение специфических сорбентов для тонкого разделения сложных смесей, сорбентов для глубокой осушки газов и т. д.

Академия наук УССР
Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского

*В. А. Луненок - Бурмакина*



## ГЕОРГИЙ МИТРОФАНОВИЧ ПАНЧЕНКОВ

(К 50-летию со дня рождения)

24 апреля 1959 г. исполнилось 50 лет видному советскому физико-химику, профессору Московского института нефтехимической и газовой промышленности им. И. М. Губкина и МГУ Георгию Митрофановичу Панченкову. В течение 28 лет он ведет плодотворную научно-исследовательскую работу, тесно увязывая ее с запросами народного хозяйства и сочетая ее с большой педагогической и научно-организационной работой.

Основными областями научных интересов Г. М. Панченкова являются кинетика гетерогенных каталитических процессов, методы разделения и анализа изотопов и теория жидкого состояния.

Г. М. Панченков разработал общие методы расчета скоростей химических реакций в потоке, позволяющие рассчитывать скорости любого типа реакций как в стационарных, так и в нестационарных условиях. Эти работы имеют большое значение для многих отраслей промышленности, где применяются методы проведения процессов в потоке. Используя эти методы, Г. М. Панченков с сотрудниками исследовал реакции термического и каталитического крекинга углеводородов и нефтяных фракций нефти. Кроме того, с использованием этих методов были исследованы реакции диспропорционирования водорода в углеводородах, изомеризации, алкилирования, полимеризации, образования кокса на катализаторах и выжига кокса при регенерации катализаторов. Полученные количественные зависимости позволили подойти к разработке хорошо научнообоснованных кинетических методов и реакционных устройств. При помощи этих методов в настоящее время проверяется работа промышленных установок по крекингу и полимеризации с целью выявления оптимальных режимов их работы.

Работы Г. М. Панченкова по каталитическому крекингу сыграли большую роль в создании промышленных установок крекинга. Г. М. Панченковым с сотрудниками было исследовано большое число различного типа катализаторов и найдены катализаторы оптимального состава, которые в настоящее время нашли широкое применение в промышленности.

Интересными и важными работами Г. М. Панченкова являются исследования механизма превращения углеводородов на алюмосиликатных катализаторах с использованием дейтерия в качестве меченого атома.

Г. М. Панченковым разработана теория вязкости жидкостей, позволившая получить зависимость вязкости жидкостей от температуры, давления и состава, находящуюся в хорошем согласии с опытом. Работы Г. М. Панченкова по теории вязкости жидкостей являются крупным успехом советской науки в одной из трудных и мало разработанных областей теории жидкого состояния. Эти работы в 1952 г. были удостоены Сталинской премии в области науки.

Общие методы, разработанные Г. М. Панченковым для описания процесса течения

кости, оказалось возможным распространить и на описание других свойств жидтей. В последнее время Г. М. Панченков этим методом разработал теорию диффув жидкостях, находящуюся в хорошем согласии с опытом, и предложил микродикционный метод измерения коэффициентов диффузии жидкостей, позволяющий людать за течением диффузии без каких-либо нарушений процесса.

Большой цикл работ Г. М. Панченкова посвящен разработке методов разделения анализа изотопов. Некоторые из разработанных им вместе с сотрудниками оригиьных методов в настоящее время внедряются для промышленного получения изоов. Интересным, и, по-видимому, лучшим из существующих методов разделения топов бора является разработанный им с сотрудниками метод химического обмена, ованный на использовании изотопного обмена между галоидными соединениями а и их молекулярными соединениями с различными веществами (такими, как ани, хлорекс, серная кислота и т. п.). Этот метод демонстрировался на Всесоюзной проленной выставке, где получил диплом II степени. На международных выставках Женеве, Лейпциге, Пекине, Варшаве метод получил высокую оценку.

Большой интерес представляют предложенные Г. М. Панченковым с сотрудни и методы разделения изотопов, основанные на использовании кинетических и адбционных изотопных эффектов (например, разделение изотопов кислорода в проуе электросинтеза озона из кислорода) и на использовании разницы в размерах топических разновидностей молекул. При разделении изотопов кислорода этими одами получены относительно высокие коэффициенты однократного разделения топов.

Г. М. Панченковым с сотрудниками разработаны оригинальные методы массктрометрического анализа изотопов с использованием синтетических эмитторов ов, которые нашли применение в целом ряде лабораторий при изотопном анализе очных, щелочно-земельных металлов, редкоземельных элементов, свинца и других.

Г. М. Панченковым выполнен ряд ценных работ и в других областях химии. К ним осятся исследования строения молекул в растворах и химических реакций в безктродном высокочастотном разряде, работы по исследованию свойств раствора чука и «фотостарения» каучука, вошедшие во все руководства по химии каучука.

Ряд работ Г. М. Панченкова посвящен исследованию горения углеводородов и друвеществ с целью установления зависимости скорости и полноты горения от строемолекул.

Большую научно-исследовательскую работу проф. Г. М. Панченков сочетает с педаической деятельностью. Он создал кафедру физической и коллоидной химии в Мовском институте нефтехимической и газовой промышленности им. И. М. Губкина аболаторию химии и разделения изотопов в МГУ и до настоящего времени рукоит ими. В течение многих лет Г. М. Панченков читает курсы по различным разде физической и коллоидной химии, руководит дипломниками и аспирантами. Под оводством Г. М. Панченкова выполнено 2 докторских и 15 кандидатских диссерий. Им опубликовано 2 монографии, около 100 работ в периодической научной ати и получено 10 авторских свидетельств на изобретения и открытия.

Г. М. Панченков ведет большую научно-организационную работу, являясь дейительным членом Международной комиссии по константам от СССР. Плодотвор деятельность Г. М. Панченкова получила высокую правительственную оценку. М. Панченков награжден орденом Красной Звезды и орденом Знак Почета и алями, ему присвоено звание лауреата Сталинской премии.

*Я. И. Герасимов, К. В. Топчиева,*
*И. А. Семиохин*



## ФЕДОР ФЕДОРОВИЧ ВОЛЬКЕНШТЕЙН

### (К 50-летию со дня рождения)

10 декабря 1958 г. исполнилось 50 лет со дня рождения выдающегося советского ученого доктора физико-математических наук Федора Федоровича Волькенштейна.

После окончания Ленинградского политехнического института в 1931 г. Федор Федорович Волькенштейн специализировался в области теории электронных процессов в конденсированных средах. В этой области им был получен ряд важных научных результатов. Отметим, в частности, исследования по теории диэлектриков и полупроводников, обобщенные в книгах «Пробой жидких диэлектриков» и «Электропроводность полупроводников». Последний труд до сих пор представляет собой стандартный учебник для лиц, специализирующихся по физике полупроводников. Важную роль в развитии теории твердого тела сыграло выполненное Ф. Ф. Волькенштейном исследование по так называемой полярной модели кристалла.

В 1944 г., будучи уже известным специалистом по теории твердого тела, Ф. Ф. Волькенштейн был привлечен С. З. Рогинским к работам по теории хемосорбционных и каталитических процессов. Федор Федорович впервые подошел к этой проблеме с позиций современной квантовой теории твердого тела. Исключительная творческая целеустремленность Федора Федоровича позволила успешно решить ряд вопросов из намеченной им широкой программы исследований. К важнейшим из них следует отнести исследование энергетического спектра поверхности кристалла с адсорбированными на ней атомами, а также изучение условий электронного равновесия между различными формами адсорбированного вещества и между поверхностью и объемом. На этой основе была исследована реакционная способность адсорбированных веществ и влияние внешних факторов (примеси, внешние поля, освещение) на адсорбционные и каталитические процессы.

Эти работы образуют единую стройную концепцию хемосорбционных процессов на поверхности полупроводников. Объясняя большое количество экспериментальных фактов, эта концепция составляет фундамент дальнейшего углубленного развития квантовой теории гетерогенного катализа.

Исследования Ф. Ф. Волькенштейна получили широкое признание как в Советском Союзе, так и за границей.

В день пятидесятилетия ученики и сотрудники Ф. Ф. Волькенштейна искренне поздравляют юбиляра и желают ему новых творческих успехов.

*В. Л. Бонч-Бруевич, В. Б. Сандомирский*

---

## СОДЕРЖАНИЕ



### Методы и техника физико-химического исследования

## Дискуссия



## Письма в редакцию



## Хроника



---

## CONTENTS

## Physico-Chemical Methods and Techniques



## Discussion



## Communications to the Editor



## Miscellany

Технический редактор *Н. А. Колгурина*

Т-08903 Подписано к печати 17/VII-1959 г. Печ. л. 19,86+1 вк. Уч.-изд. л. 22,1
Формат бумаги 70×108 1/16 Бум. л. 7 1/4 Заказ 1735 Тираж 3600 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

**Цена 22 руб. 50 коп.**